

SÉRIE A, N° 1434

N° D'ORDRE :

2298

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edmond URION

Ancien élève de l'École Normale Supérieure

1^{re} THÈSE. — DÉCOMPOSITIONS CATALYTIQUES DE QUELQUES
ALCOOLS COMPLEXES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **27** octobre 1933 devant la Commission d'examen

M. R. LESPIEAU..... *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS.... } *Examineurs.*

M. E. DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

SÉRIE A, N° 1434

N° D'ORDRE :

2298

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Edmond URION

Ancien élève de l'École Normale Supérieure

1^{re} THÈSE. — DÉCOMPOSITIONS CATALYTIQUES DE QUELQUES
ALCOOLS COMPLEXES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **octobre 1933 devant la Commission d'examen**

M. R. LESPIEAU..... *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS.... } *Examineurs.*

M. E. DARMOIS..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { H. LE CHATELIER. EMILE PICARD.
 H. LEBESGUE. RÉMY PERRIER.
 A. FERNBACH. LÉON BRILLOUIN.
 A. LEDUC. A. DEREIMS.

E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
G. URBAIN.....	Chimie générale.
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
L. MARCHIS.....	Aviation.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
H. ABRAHAM.....	Physique.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
E. VESSIOT.....	Théorie des funct. et théorie des transf.
A. COTTON.....	Physique.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY...	Physique.
CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
LÉON BERTRAND...	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique..
EUGÈNE BLOCH...	Physique théorique et phys. céleste.
HENRI VILLAT...	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
E. ESCLANGON...	Astronomie.
L. BLARINGHEM..	Botanique.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
DE BROGLIE.....	Théories physiques.
G. RIBAUD.....	Etude des combustibles.

Professeurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

E. PECHARD.....	Chimie (Ens. P.C.N.)	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
A. GUILLET.....	Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organ.
M. GUICHARD...	Chimie minérale.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
A. MICHEL-LEVY	Pétrographie.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	P. JOB.....	Chimie générale.
E. DARMOIS.....	Physique.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
A. DEBIERNE...	Radioactivité.	PRENANT.....	Zoologie.
L. DUNOYER...	Optique appliquée.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
M. JAVILLIER...	Chimie biologique..	G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
L. JOLEAUD...	Paléontologie.	R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
H. MOUTON.....	Chimie physique.	GARNIER.....	Mécan. Rationnelle.
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.)	PÈRES.....	Mécan. des fluides.
ROBERT-LÉVY...	Zoologie.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
M. FRECHET...	Calcul des probab. et phys. math.	LAUGIER.....	Physiologie génér.
FOCH.....	Méc. exp. des fluides.	TOUSSAINT.....	Technique aéronaut.
		M. CURIE.....	Physique (P. C. N.).

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK

A MES PARENTS

A MA FEMME

A Monsieur le Professeur LESPIEAU

MON MAÎTRE

Hommage de respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

DÉCOMPOSITIONS CATALYTIQUES DE QUELQUES ALCOOLS COMPLEXES

Par M. URION.

INTRODUCTION

Les corps organiques présentent comme caractéristique fondamentale, une stabilité très relative vis-à-vis de la chaleur.

Le plus souvent, ils restent inaltérés jusqu'à une certaine température, assez mal définie d'ailleurs et d'autant plus élevée en général que leur pureté est plus grande; mais portés à des températures suffisamment hautes, ils subissent une décomposition et les produits recueillis après celle-ci constituent fréquemment un mélange complexe renfermant ou bien des corps de constitution très simple (CO , CO^2 , H^2O , CH^4 , C^2H^4 , C^2H^2 , ...) ou bien des polymères mal définis qui se présentent sous forme de goudrons et de résines incristalisables, qu'une température encore plus élevée, scinderait en molécules très simples.

Il est donc rare qu'une pyrogénéation brutale conduise finalement à des produits intéressants et séparables. Cependant, il paraît certain que, dans la plupart des cas, la décomposition thermique ultime se fait en plusieurs étapes, par cascade. Les produits primaires, si l'on arrivait à les fixer avant leur transformation en goudrons, pourraient souvent représenter des espèces chimiques éminemment précieuses. Il suffirait pour cela que leur obtention par d'autres

méthodes soit plus délicate que la préparation des produits initiaux, ce qui a lieu généralement quand ils sont moins stables que ceux-ci.

Et puisque sous la seule influence de la chaleur, les intermédiaires utiles se détruisent au fur et à mesure de leur formation, il doit être avantageux d'abaisser la température d'une décomposition primaire déterminée si l'on veut que les produits résultants échappent à une destruction ultérieure. C'est là le but du catalyseur sélectif qui, judicieusement choisi, favorise nettement la réaction primaire sans diminuer la stabilité des composés intermédiaires recherchés.

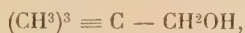
En ce qui concerne les alcools, corps que nous aurons plus particulièrement en vue dans ce travail, trois modes de décomposition primaire ont été envisagés : la déshydrogénation, la déshydratation éthylnique et la déshydratation en éther oxyde.

Ces trois types de réaction, surtout les deux premières, se produisent spontanément sous l'action de la chaleur seule. Mais alors, les dérivés oxycarbonés obtenus par réaction primaire se condensent — l'alcool éthylique fournit, outre de l'acétaldéhyde, de l'aldéhyde crotonique résultant de la condensation de ce dernier — ; les carbures éthylniques s'isomérisent et se polymérisent ; quant à la production des éthers oxydes, elle est toujours minime.

Au contraire, en présence de cuivre réduit, la déshydrogénation est presque quantitative, pourvu que les aldéhydes ou cétones formées restent stables à 180°, ce qui est le cas général.

Au contact de l'alumine portée à 300°, la déshydratation éthylnique devient le phénomène dominant. Toutefois, l'isomérisation est souvent très notable : l'alcool butylique primaire fournit ainsi une proportion considérable de butène 2 et même de l'isobutylène. Par contre, les alcools tertiaires, qui, au contact d'alumine se déshydratent dès 180°, le font sans transposition moléculaire.

Remarquons d'ailleurs, qu'il n'est pas du tout certain que la déshydratation éthylnique simple soit le phénomène primaire comme l'admettent les théories classiques : les alcools primaires, à radicaux tertiaires du type :

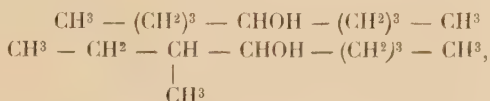


qui ne peuvent subir la déshydratation éthylnique classique, le font cependant mais avec transposition (¹).

Le dipseudobutylcarbinol :



se déshydrate beaucoup plus facilement que les dibutylcarbinols isomères :



et ceci, malgré l'empêchement stérique des groupements pseudobutyles (²), ce qu'il est commode d'expliquer par une déshydratation primaire du type « méthylénique » :



avec un atome de carbone central à deux valences libres, suivie d'une migration $\alpha\beta$ d'un groupe méthyle. D'ailleurs, l'alumine isomérisant elle-même les carbures, il est impossible de situer rigoureusement la transposition.

Enfin, les alcools primaires chez lesquels la déshydratation éthylnique est peu marquée à 180° donnent, à cette température, des éthers-oxydes avec d'excellents rendements, mais non sans transposition — l'alcool propylique, par

(¹) HALLE², Mme RAMART, *G. R. Ac. Sc.*, **174** (1922), p. 1211 ; FAVORSKY, ZALESSKY, KIBARDINE, *Bull. Soc. Chim.* [4], **37** (1935), p. 1227.

(²) VAVON, *Bull. Soc. Chim.* [4], **49** (1931), p. 503.

exemple, fournit un mélange d'oxyde de propyle et d'oxyde d'isopropyle.

HISTORIQUE

Avant d'exposer dans leurs grandes lignes nos résultats personnels, il convient de situer l'état de la question par une revue succincte des principales recherches antérieures sur la décomposition catalytique des alcools et polyols.

Monoalcools à fonction simple.

1° *Catalyseurs de déshydrogénation.* — La plupart des métaux réduits catalysent avec plus ou moins de succès la déshydrogénation des alcools mais un petit nombre d'entre eux seulement sont intéressants en pratique.

Le platine, considéré à juste titre comme un catalyseur universel, a d'abord été employé ⁽¹⁾.

On s'est aperçu ensuite que des métaux plus vulgaires pouvaient jouer un rôle analogue : le fer à 700° transforme l'éthanol en aldéhyde avec un rendement de 30 o/o ⁽²⁾; les résultats obtenus avec le nickel réduit se sont révélés encore bien supérieurs ⁽³⁾.

Enfin, Sabatier et Senderens vers 1905 ⁽⁴⁾ et Bouveault vers 1908 ⁽⁵⁾ montrèrent que le cuivre réduit est le meilleur agent de déshydrogénation des alcools.

Ces métaux, en même temps que la déshydrogénation, catalysent dans les mêmes conditions, non seulement l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones, qui est la réaction inverse, mais aussi celle des liaisons éthyléniques ⁽⁶⁾, ce

⁽¹⁾ REISET et MILLON, *Ann. Chim. et Phys.* [3], 8 (1843), p. 280.

⁽²⁾ IPATIEF, *Ber.*, 35 (1902), p. 1.047.

⁽³⁾ SABATIER et SENDERENS, *Ann. Chim. et Phys.* [8], 4 (1905), p. 469.

⁽⁴⁾ SABATIER et SENDERENS, *Ann. Chim. et Phys.* [8], 4 (1905), p. 332.

⁽⁵⁾ BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chem.* [4], 3 (1908), pp. 50 et 119.

⁽⁶⁾ BROCHET et CABARET, *C. R. Ac. Sc.*, 159 (1914), p. 326.

qui pourrait constituer une explication de certaines réactions secondaires observées dans le cas des alcools à fonction complexe, comme nous l'allons voir.

2° *Catalyseurs de déshydratation*. — En général, les mêmes catalyseurs favorisent à la fois la déshydratation éthylénique et la déshydratation en éther-oxyde, cette dernière étant prépondérante aux basses températures (1).

Nous ne ferons que mentionner ici les catalyseurs opérant en phase liquide homogène :



acides méta et pyrophosphoriques. Le mécanisme de cette catalyse, longtemps considéré comme faisant intervenir des éthers-sels comme intermédiaires est actuellement discuté. L'addition de sulfates métalliques (sulfates d'aluminium, de magnésium, bisulfates alcalins) favorise la déshydratation éthylénique (2).

Les catalyseurs en système gazeux hétérogène sont plus spécialement des oxydes métalliques : alumine, thorine, oxyde bleu de tungstène. C'est Grégorieff qui dès 1901 a signalé la possibilité de dédoubler sur alumine à 300°, l'éthanol et le propanol pour 90 o/o en carbures éthyléniques (3).

La formation d'éther-oxyde par déshydratation directe n'est possible que dans un petit nombre de cas et seulement à partir des alcools primaires, elle se fait vers 250° sur alumine ; à température plus élevée, elle est négligeable, vis-à-vis de la déshydratation éthylénique (4). C'est cette dernière seulement qui nous intéresse ici, car toutes nos expériences ont été réalisées à 300-320°.

(1) IPATIEF, *Ber. d. chem. Gesells.*, 37 (1904), p. 2961.

(2) SENDERENS, *C. R. Ac. Sc.*, 190 (1930), p. 1167.

(3) GRÉGORIEFF, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, 33 (1901), p. 173.

(4) SENDERENS, *Ann. Chim. et Phys.*, [8], 25 (1912), p. 449.

D'ailleurs, l'alumine dès 300° provoque l'isomérisation des carbures éthyléniques formés, ce qui complique les résultats dès qu'on abandonne le cas relativement simple des alcools éthylique et propylique. Cette isomérisation se fait le plus souvent par migration d'hydrogène, parfois par migration d'un groupement CH^3 ⁽¹⁾-accompagnée dans les deux cas d'un déplacement de la double liaison. Il y a lieu dans l'étude des alcools à fonction complexe de tenir compte de ces faits.

Polyols et alcools à fonction complexe.

De tous les catalyseurs que nous avons envisagés à propos des alcools simples, nous ne retiendrons que le cuivre réduit et l'alumine, pris en phase gazeuse ; ce sont les seuls que nous ayons utilisés dans la suite.

1° *Déshydrogénation sur cuivre.* — La décomposition du glycérol a été étudiée dès 1888 par Grimaux ⁽²⁾ et reprise en présence de cuivre par Sabatier et Gaudion ⁽³⁾ en 1918, elle conduit à un mélange de produits aldéhydiques et alcooliques, saturés ou non, dont la complexité rend difficile toute interprétation.

L'alcool allylique conduit au propanal mêlé d'un peu d'acroléine et d'alcool propylique ⁽⁴⁾, mais sous pression réduite, le géraniol fournit presque intégralement du citral ⁽⁵⁾.

Par contre, les vinylalcoylcarbinols $\text{CH}^2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{R}$ donnent exclusivement les éthylcétones $\text{C}^2\text{H}^5-\text{CO}-\text{R}$, aussi bien à la pression ordinaire que sous pression réduite. L'absence totale d'hydrogène et de cétone vinylée peut

(1) NORRIS et REUTER, *J. Am. Chem. Soc.*, **49** (1927), p. 2624.

(2) GRIMAU, *Bull. Soc. Chim.*, [2], **49** (1888), p. 251.

(3) SABATIER et GAUDION, *C. R. Ac. Sc.*, **166** (1918), p. 1037.

(4) SABATIER et SENDERENS, *Ann. Chim. et Phys.*, [8], **5** (1905), p. 463.

(5) BOUVEAULT, *Bull. Soc. Chim.*, **4**, **3** (1908), pp. 50 et 119.

s'expliquer, soit par la fixation immédiate et quantitative sur la liaison éthylnique de l'hydrogène arraché à la fonction alcool ⁽¹⁾, soit plutôt par deux migrations α γ des atomes d'hydrogène du groupe CHO_H.



ce qui donne la cétone $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{R}$.

^{2°} *Déshydratation sur alumine.* — L'alumine agissant sur des glycols α donne naissance à des aldéhydes et très rarement à des carbures ⁽²⁾. L'étude a été réalisée sur le glycol, la pinacone, le glycérol ⁽³⁾.

Chez les glycols γ , il y a formation de composés furaniques ou hydrofuraniques ⁽⁴⁾.

L'alcool allylique au rouge sombre fournit du propène et un peu d'acroléine ⁽⁵⁾.

Ses homologues linéaires conduisent principalement à des mélanges de carbures érythréniqes ⁽⁶⁾ isomères ; en outre, il se fait de petites quantités de carbures acétyléniques et alléniques et vraisemblablement des carbures ramifiés obtenus par migration de groupes méthylés. Enfin la migration de l'oxhydrile avec formation d'un alcool allylique isomère :



se fait en présence d'alumine pour environ 5 o/o de l'alcool mis en œuvre, quantité non négligeable, si l'on considère

⁽¹⁾ DELABY et DUMOULIN, *C. R. Ac. Sc.*, **180** (1925), p. 1277.

⁽²⁾ Brevets américains 1 094 222, 1 094 223, 1 106 290.

⁽³⁾ SABATIER et GAUDION, *C. R. Ac. Sc.*, **166** (1918), p. 1304.

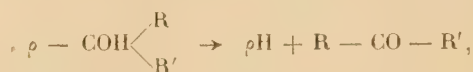
⁽⁴⁾ NEF, *Ann. Chem.*, **335** (1904), pp. 191 et suivantes.

⁽⁵⁾ KRESTINSKY et NIKITINE, *J. Soc. Phys. Chim. Russe*, **44** (1912), p. 471.

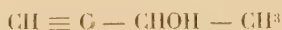
⁽⁶⁾ PREVOST, *C. R. Ac. Sc.*, **182** (1926), p. 853 ; DUMOULIN, *C. R. Ac. Sc.*, **182** (1926), p. 974.

que l'alcool isomérisé subit la déshydratation et les transformations connexes aussi rapidement que l'alcool de départ.

3° *Coupures*. — Les réactions de coupure des alcools complexes au niveau du carbone oxhydrilé :



sont fréquentes, surtout lorsque la soudure du radical ρ au carbone tertiaire est assurée par un atome supportant une liaison multiple ($-\text{CO}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, ...). Cette coupure se fait par la chaleur seule ou par les alcalis ; l'alcool



se décompose quantitativement en acétylène et acétaldéhyde en présence d'alumine (1).

Toute isomérisation des alcools à fonction complexe formant intermédiairement une cétone α alcool, un acide α alcool, ou même un alcool α éthylénique pourrait donner lieu à une telle coupure.

Il semble, en résumé, que le catalyseur cuivre réduit mobilise sélectivement l'hydrogène à l'exclusion de l'oxhydrile et des radicaux hydrocarbonés.

Par contre, l'alumine paraît augmenter à la fois la mobilité de l'hydrogène et de l'oxhydrile.

La mobilité des groupements hydrocarbonés bien que corrélatrice de l'emploi de ces catalyseurs est plutôt due à un effet purement thermique ; en tout cas, l'opération étant toujours effectuée à chaud, vers 300°, il est impossible de séparer les deux effets.

(1) LESPIEAU et PRÉVOST, Communication personnelle des auteurs.

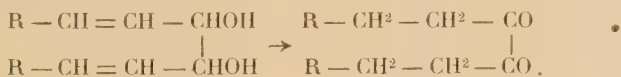
PARTIE THÉORIQUE

Je me suis appliqué dans le présent travail à préciser le mode de décomposition, sur alumine et sur cuivre, d'une classe déterminée d'alcools complexes, les α glycols α éthyléniques.

Je pensais réaliser sur alumine la migration sélective des oxhydriles et la déshydratation aux dépens des éléments d'une seule molécule, sur cuivre la migration sélective de l'hydrogène et la déshydrogénation. En particulier, dans ce dernier cas, généralisant le résultat obtenu par Delaby et Dumoulin ⁽¹⁾ qui sont passés des vinylalcoylcarbinols aux éthylcétones :



je prévoyais la formation des α dicétones à partir des divinylglycols substitués :



En réalité, aux résultats prévus sont venus se superposer des cyclisations et des coupures de la molécule au niveau des carbones oxygénés.

J'ai étudié successivement :

l'érythrol :



le divinylglycol :



⁽¹⁾ DELABY DUMOULIN, *C. R. Ac. Sc.*, **180** (1925), p. 1277.

le dipropénylglycol :



Le divinylglycol surtout a retenu mon attention : les dérivés qui en résultent par isomérisation et par cyclisation suivie de déshydrogénation ou de déshydratation, constituent en effet des matières premières précieuses pour la synthèse et qui, malgré leur simplicité relative, n'avaient pu être obtenues jusqu'ici par les méthodes plus douces de la synthèse organique, tout au moins avec des rendements comparables,

D'autre part, en vue d'élucider le mécanisme de la coupure de ces glycols, j'ai été conduit à étudier l'action des catalyseurs cuivre et alumine sur des α cétoles que je soupçonne être les intermédiaires dans l'une des évolutions de ces glycols.

La transposition $\alpha\gamma$ et la théorie électronique de la valence. — J'ai cherché dans chaque cas particulier, à interpréter le plus simplement possible les réactions observées, et j'ai constaté qu'il existe un ensemble d'interprétations simple et très cohérent ; j'ai dû admettre pour cela la généralité de la transposition $\alpha\gamma$ de Lapworth ⁽¹⁾ et en adopter l'explication ionique.

La théorie électronique de la valence permet d'après les idées de Lewis, Lowry, Dupont ⁽²⁾, Prévost et Kirmann ⁽³⁾ de prévoir la place et même le sens des transpositions allyliques possibles et de ramener à des neutralisations électrostatiques entre pôles d'ions multipolaires les transpositions les plus compliquées et la plupart des réactions organiques.

Je vais exposer ici l'essentiel des idées que j'ai adoptées à la suite de ces auteurs, et qui constituent le lien théorique de mes diverses expériences.

⁽¹⁾ LAPWORTH, *J. Chem. Soc. London*, **73** (1898), p. 445.

⁽²⁾ DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, [4], **49** (1931), p. 453.

⁽³⁾ PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.* [4], **49** (1931), pp. 194 et 1309.

On admettait généralement depuis Würtz, Gerhardt, Laurent, Williamson... que le remplacement d'un substituant par un autre se faisait par échange de radicaux, le nouveau radical fixé prenant exactement la place de l'ancien. Les radicaux existaient donc à l'état libre, au moins au moment de la réaction, ce qui implique, dans une double décomposition donnée $AC + BD$, la formation possible de 8 composés : A^2 , B^2 , C^2 , D^2 , AB , AD , CB , CD . Comme ordinairement dans une telle réaction il ne se fait que les deux composés AD et CB , il est plus naturel d'admettre que A et B d'une part, C et D d'autre part jouent des rôles symétriques mais différents d'un groupe à l'autre. L'analogie avec les réactions entre ions minéraux, dans lesquelles nous retrouvons ces mêmes associations sélectives, nous incite à interpréter cette dualité des radicaux organiques en faisant appel à des polarités positives et négatives. Il est bien entendu que la nature des liaisons organiques n'est nullement de ce fait, assimilée à celles des liaisons ioniques du type minéral; d'ailleurs les théories électroniques modernes sur la constitution de l'atome et de la molécule permettent, de façon simple, d'affecter des charges aux radicaux organiques réagissants tout en faisant ressortir les différences fondamentales dans les deux domaines, en ce qui concerne la facilité d'ionisation.

Cette théorie ionique des réactions organiques va nous permettre non seulement de prévoir les sens et les facilités des réactions mais encore d'interpréter simplement les phénomènes de transposition et de tautomérie. Pour ce dernier point, il suffit d'admettre que l'ionisation d'un atome dans une molécule peut modifier la nature des liaisons dans le reste de cette molécule, et, en particulier, faire apparaître des polarités nouvelles sur des atomes doublement liés à l'origine.

Cette ionisation de la double liaison éthylénique :

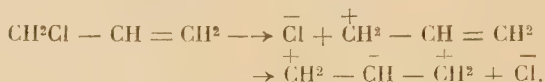


est d'abord parfaitement compatible avec la constitution électronique des atomes ; d'autre part elle rend d'éminents services, sinon dans l'interprétation de la fixation du brome, du moins dans celle des molécules HBr , H^2O , ClOH .

De plus, il est naturel de traiter les pôles qui apparaissent dans une molécule comme des masses électriques ordinaires et de leur supposer des propriétés inductives comme celles que l'on rencontre en électrostatique.

L'apparition d'un pôle (positif par exemple) à côté d'un atome de carbone doublement lié doit alors induire l'ionisation de la double liaison dans le sens de la polarisation d'un conducteur c'est-à-dire de façon que les trois atomes de carbone intéressés par le phénomène prennent des charges de signe alterné.

Dans le cas du chlorure d'allyle, le détachement ionique du chlore est corrélatif de la formation d'un ion tripolaire :



Ajoutons que nous ne voulons pas discuter ici la priorité de l'ionisation soit du chlore soit de la double liaison.

Lors d'une double décomposition qui remplace le chlore par un autre ion négatif, celui-ci viendra saturer l'un des pôles positifs de l'ion tripolaire, il restera alors deux pôles de signe contraire dont la neutralisation régénérera une double liaison.

Dans le cas particulier de l'ion tripolaire allylique, qui est symétrique, la saturation de l'un ou de l'autre pôle positif conduit au même composé et nous n'avons aucun moyen de voir si le substituant qui a remplacé le chlore s'est uni au carbone délaissé par cet halogène ou au carbone en β .

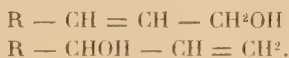
Il n'en est plus de même si nous considérons un homologue β substitué du chlorure d'allyle :



La fixation sur les deux pôles positifs de l'ion tripolaire :



ne conduit pas au même composé final et la réaction n'apparaît normale que si le nouveau substituant sature exclusivement le pôle positif primaire, or ce n'est pas toujours le cas. D'une façon générale l'existence intermédiaire d'un ion multipolaire entraîne la possibilité de réactions anormales. Ainsi, l'hydrolyse du chlorure envisagé fournit les deux alcools :



Supposons maintenant que l'ionisation du chlore soit provoquée par une cause passagère. La cause venant à cesser, l'ion Cl^- peut reprendre sa place initiale ou, au contraire, se fixer sur le pôle positif secondaire, il en résultera alors un chlorure :



donc une isomérisation partielle.

C'est ainsi que, chauffé à 175^0 - 200^0 , le chlorure primaire s'isomérisé partiellement en chlorure secondaire. D'ailleurs, ce dernier, préalablement isolé, subit également une isomérisation partielle, et on arrive dans les deux cas au même équilibre ⁽¹⁾.

Au contraire, le bromure secondaire $R - CHBr - CH = CH^2$ se transforme dès la température ordinaire, de façon spontanée et presque quantitative en bromure primaire :



En un mot, des passages réversibles ou irréversibles d'une forme $R - CHX - CH = CH^2$ à une forme $R - CH = CH - CH^2X$ sont possibles chaque fois que les conditions expérimentales rendent X mobile.

⁽¹⁾ PRÉVOST, *C. R. Ac. Sc.*, **187** (1928), p. 1052.

On a supposé jusqu'ici que X peut s'ioniser négativement, il est évident que s'il le faisait positivement les résultats seraient tout à fait parallèles : on connaît depuis longtemps l'isomérisation réversible allylbenzène-propénylbenzène :



Les causes susceptibles de provoquer la polarisation des molécules sont de nature très diverses. Je n'envisagerai que les suivantes :

a) Tout d'abord, l'action de la température qui se bornera à augmenter indifféremment la mobilité de tous les ions : OH, H, CH³, etc... Ceux-ci, se détachant, abandonneront un reste ionisé ;

b) L'effet catalytique de l'alumine par contre, s'exercera uniquement sur les ions OH et H favorisant leur détachement de la molécule. Dans le cas des glycols considérés, les substituants se réduisent à OH, H, les effets de température et ceux de catalyse sur alumine seront donc qualitativement identiques : il en résultera dans les deux cas, les mêmes déshydratations et les mêmes isomérisations par migration $\alpha\gamma$ d'ions H, OH ; seuls les rendements seront différents. Les ions H⁺ et OH⁻ libérés peuvent se combiner sous forme d'eau, la molécule restante se désactivant par l'apparition d'une double liaison, si l'ion organique délaissé est simplement bipolaire ; s'il est multipolaire, il pourra être le siège de réarrangements et parmi ceux-ci, on prévoit des cyclisations ;

c) Les métaux réduits provoqueront l'ionisation momentanée des ions H seulement : il faudra s'attendre à des isomérisations par migration $\alpha\gamma$ ou αz d'hydrogène, ainsi que des déshydrogénations accompagnées ou non de cyclisation. En effet l'ion H⁺ n'intervient pas forcément de façon constante, l'ion H⁻ qui est également stable peut concourir aux isomérisations, mais s'il se rencontre avec H⁺ il y aura formation au moins partielle d'hydrogène moléculaire, donc déshydrogénation. Celle-ci se traduira par l'apparition d'une double

liaison dans la molécule restante si le départ simultané de H^+ et H^- s'est fait aux dépens de deux atomes voisins, laissant ainsi un ion organique bipolaire. Si cet ion neutre possède plus de deux pôles (il en possède alors forcément un nombre pair), il pourra y avoir un réarrangement moléculaire conduisant entre autres, à des cyclisations.

Il convient en outre de remarquer que l'action catalytique des métaux ou de l'alumine s'exercera à chaud, par exemple vers 300^0 . Il faudra alors tenir compte de l'effet de température donc de la superposition des deux actions.

Certains éléments, par exemple l'oxygène sont réputés fortement électronégatifs, ce que l'on peut traduire en supposant que les noyaux de ces atomes attirent énergiquement leurs électrons de valence ⁽¹⁾. Dans le groupement carbonyle, les électrons de la liaison $C=O$, seront alors beaucoup plus rapprochés du noyau de l'oxygène que de celui du carbone. En admettant que les octets demeurent réguliers, celui du carbone sera très distendu, celui de l'oxygène tout à fait ramassé, et de dimensions beaucoup plus restreintes. La liaison entre cet atome de carbone et un autre voisin sera alors assez lâche et l'effet thermique pourra en provoquer la rupture. Dans le cas des α cétoles : $R-CO-CHOH-R$, où deux atomes de carbone consécutifs portent des groupements négatifs, la coupure de la chaîne entre ces deux atomes sera encore plus facile. Il y aura alors apparition des ions $(RCO)^+$ et $(RCHOH)^-$. Ce dernier peut perdre une molécule d'hydrogène sous la forme H^+ , H^- , et devenir $(RCO)^-$. L'association des ions de signe contraire conduit alors, d'une part aux α dicétones $RCO-COR$. d'autre part aux aldéhydes $RCHO$.

Ces quelques remarques ioniques permettent l'interprétation tout à fait générale de mes résultats expérimentaux.

⁽¹⁾ PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.*, [4], 49 (1931), p. 210.



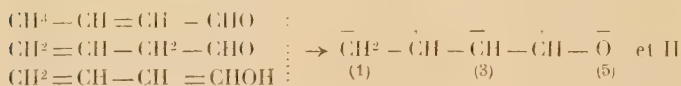
Suivant les conditions, la décomposition découle des trois types différents de réactions : déshydratation, isomérisation, dislocation.

1° Déshydratation, lorsqu'il y a augmentation simultanée de la mobilité des ions H et OH sous l'effet d'une élévation de la température seule ou en présence d'alumine. Cette déshydratation s'opère aux dépens de l'oxhydrile le plus mobile, c'est-à-dire du secondaire, ce qui donne :



forme énolique de l'aldéhyde vinylacétique.

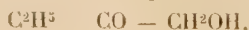
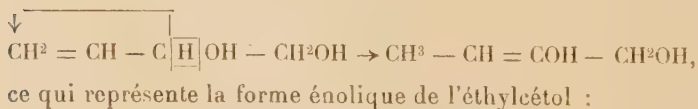
Remarquons que les aldéhydes crotonique, vinylacétique et la forme énolique de celle-ci, possèdent une forme ionisée commune :



En effet, la neutralisation de cet ion organique peut se faire par fixation de l'ion H^+ sur un des trois pôles négatifs 1, 3 ou 5 ; en même temps, les charges consécutives de signe contraire font alors deux à deux place à des doubles liaisons, ce qui redonne l'un ou l'autre de ces trois composés. Parmi eux, l'aldéhyde crotonique seule est bien connue, les autres présentent sans doute des stabilités beaucoup plus faibles, car on n'a jamais pu les isoler.

On s'explique ainsi pourquoi la déshydratation de l'érythrol a toujours conduit à l'aldéhyde crotonique.

2° Isomérisation par migration d'hydrogène ; elle se révèle le phénomène essentiel lors de la catalyse sur cuivre. Le mécanisme correspond à une migration $\alpha\gamma$:



3° Coupure de quelques-unes des molécules en présence : l'éthylcétol en particulier se brise sous l'action de la chaleur et libère le radical $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} -$ qui va se saturer, soit en fixant un atome d'hydrogène avec formation de propanal, soit par doublement ce qui conduit au dipropionyle. Le reste de la molécule d'éthylcétol se retrouve dans les produits gazeux sous forme de CO , CO^2 et H .

Enfin, les gaz résultant de la décomposition sur cuivre renferment de l'érythrène et sans doute une faible quantité de carbures saturés. L'obtention d'érythrène correspond à un mode d'action encore inconnu du cuivre : enlèvement de deux oxyhydriles portés par des atomes de carbone voisins ; à moins que l'érythrène ne résulte d'une coupure de la molécule du glycol éthylénique entre les atomes de carbone (2) et (3), suivie d'un doublement des tronçons ainsi formés.

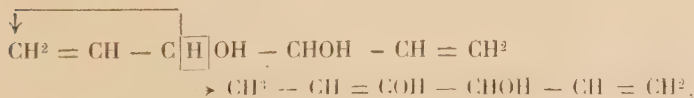
Divinylglycol :



Les composés obtenus lors de la destruction de ce glycol sont nombreux, on peut cependant les faire tous dériver de quelques réactions fondamentales.

1° Dans les diverses décompositions, toutes réalisées à chaud, on observe une coupure de la molécule du glycol et l'apparition en quantités équimoléculaires d'acroléine et de propanal.

Le mécanisme paraît consister en une migration $\alpha\gamma$ d'hydrogène :



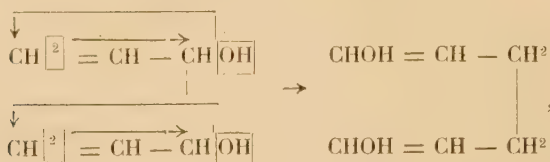
qui conduit au cétol $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$.

Celui-ci subirait ensuite la coupure :

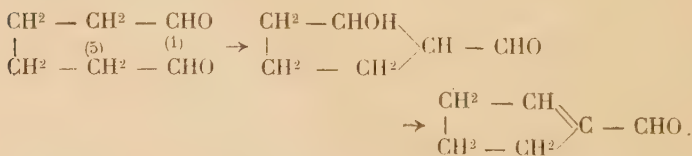


par une réaction qui sera étudiée dans la suite. A vrai dire, ce cétol intermédiaire n'a pas été isolé : la présence d'un radical allylique très mobile dans la molécule pourrait justifier sa fragilité et expliquer l'impossibilité d'en préciser l'existence, sa destruction doit être totale, au fur et à mesure de sa formation.

2° Par effet thermique, ou sur alumine, la migration $\alpha\gamma$ simultanée de deux atomes d'hydrogène et de deux groupements oxhydriles entraîne l'isomérisation



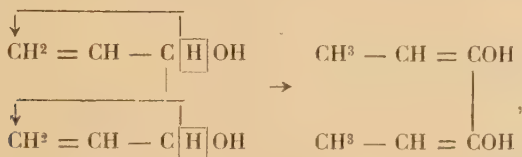
donc la formation d'aldéhyde adipique $\text{CHO} - (\text{CH}^2)^4 - \text{CHO}$. En réalité, l'aldéhyde adipique n'existe qu'à l'état de traces dans le mélange finalement fractionné ; par contre, on isole des quantités notables de son produit de déshydratation : la cyclopenténylformaldéhyde. Les expériences étant réalisées vers 300° , il n'est pas étonnant que la déshydratation de l'aldéhyde adipique soit presque quantitative, car c'est un fait connu que, chauffée avec de l'eau vers $110^\circ - 120^\circ$, elle commence déjà à se déshydrater. J'admets que ceci se fait par une aldolisation préalable grâce aux atomes de carbone 1 et 5, très rapprochés dans l'espace, puis par déshydratation de l'alcool formé, aux dépens exclusivement de l'hydrogène tertiaire, le plus mobile :



Le rendement en cyclopenténylformaldéhyde dans la catalyse sur alumine atteint 62 o/o. C'est donc là une véritable

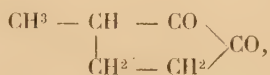
préparation de cette aldéhyde dont l'obtention par ailleurs, est très délicate.

3° L'action propre du cuivre fait apparaître plusieurs composés A) Par migration $\alpha\gamma$ de deux atomes d'hydrogène :

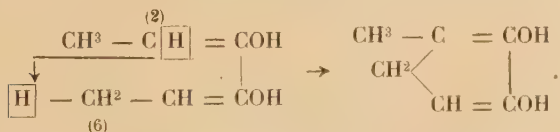


il se fait la dicétone α $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$ ou dipropionyle.

B) On isole d'autre part un produit de déshydrogénation : l' α méthylcyclopentanedione ortho :



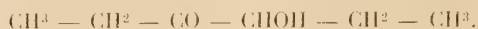
qu'on obtient solide, vraisemblablement sous une forme diénolique. Sa filiation peut résulter de la cyclisation du diénol du dipropionyle, par enlèvement de deux atomes d'hydrogène portés par les carbones 2 et 6.



La préparation de ce dernier composé peut se faire avec un rendement de 20 o/o. Elle correspond à une propriété spécifique du cuivre et qui n'appartient pas à tous les métaux réduits; en particulier, avec le nickel comme catalyseur, l'isomérisation en dipropionyle se réalise avec des rendements du même ordre, mais il n'apparaît pas la moindre trace de dicétone cyclique.

C) Bien que cette dicétone se fasse par déshydrogénation le dégagement gazeux à la sortie du tube à catalyse est cepen-

dant sensiblement nul : l'hydrogène libéré doit donc se refixer sur un des corps en présence. C'est de cette hydrogénation partielle du dipropionyle que résulte le dernier corps isolé, la propioïne :



Cette interprétation s'appuie non seulement sur l'absence de dégagement gazeux, mais encore sur la proportionnalité entre les masses de méthylcyclopentanedione et de propioïne retirées d'une même opération. On a constaté en effet qu'une décomposition catalytique, opérée vers 320° , fournit un rendement très faible en cyclodione (1,5 o/o) et corrélativement en propioïne (1,2 o/o); en travaillant vers 280° , le rendement en dicétone cyclique atteint 20 o/o et en propioïne 12 o/o.

L'étude détaillée de la décomposition du divinylglycol constitue l'axe central de mon travail. Elle a révélé un fait nouveau, qui, à ma connaissance n'a pas encore été signalé : la formation, par destruction catalytique de polyols, de composés isocycliques, à cycles en C^5 . On avait bien publié déjà quelques cyclisations par déshydratation de polyols mais il s'agissait uniquement de cycles furaniques ⁽¹⁾ ou hydrofuraniques ⁽²⁾.

Dipropénylglycol :



Son étude fournit des résultats tout à fait parallèles à ceux obtenus dans le cas du divinylglycol.

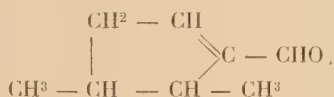
1^o Tout d'abord, la coupure thermique de la molécule donne naissance à de l'aldéhyde crotonique, dont une partie importante est isolée sous forme du composé dimère.

2^o Dans la décomposition sur alumine, le produit princi-

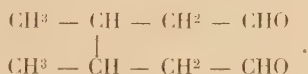
⁽¹⁾ STONES et TOLLENS. *Lieb. Ann.*, **249** (1889), p. 237.

⁽²⁾ JODER et TOLLENS. *Ber. d. chem. Gesells.*, **34** (1901), p. 3446.

pal est l'aldéhyde diméthyl 2.3.cyclopentényl 1.formique :

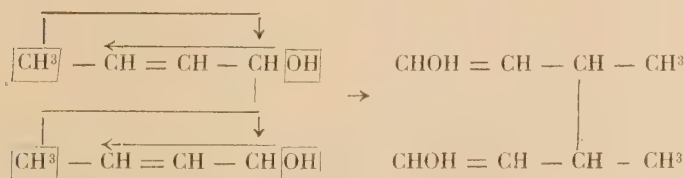


Ceci conduit à admettre, comme stade intermédiaire dans la déshydratation, l'existence éphémère de l'aldéhyde diméthyl 3.4 adipique :



Bien qu'on n'ait pu ni l'extraire, ni même la caractériser dans le mélange, sa formation paraît certaine ; d'abord par analogie avec ce qu'on a trouvé pour le divinylglycol et surtout parce qu'on a isolé avec un bon rendement son produit de déshydratation.

L'isomérisation du dipropényl glycol se ferait par migration $\alpha\gamma$ de deux oxhydriles ; la neutralité de la molécule se retrouverait ensuite, non pas par retour inverse de deux atomes d'hydrogène comme pour le glycol divinylque ou par déplacement de la double liaison, mais, ici, par retour de deux groupes CH^3 .

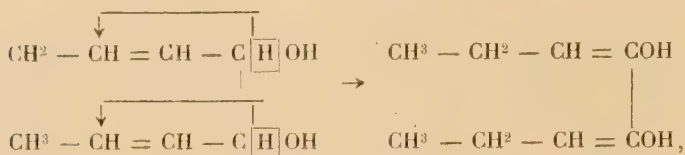


Cet arrachement de radicaux méthyles en présence d'alumine à 300°, n'est pas un fait nouveau ; il a déjà été signalé et correspond à l'isomérisation, dans ces conditions, de carbures éthyléniques (1). D'autre part, c'est vraisemblablement aussi le phénomène qui se passe lorsque la déshydratation

(1) NORRIS et REUTER, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927), p. 2624.

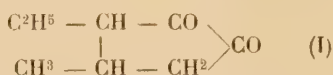
d'un alcool linéaire conduit à un carbure ramifié ou inversement.

3^o A. L'action catalytique du cuivre se traduit tout d'abord par la migration $\alpha\gamma$ de deux atomes d'hydrogène :

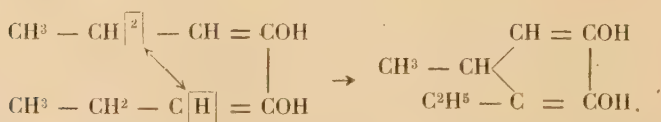


ce qui conduit à une α dicétone linéaire $\text{C}^3\text{H}^7 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^3\text{H}^7$, le dibutyryle.

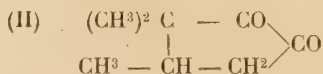
B. A cette même action peut se rattacher la production d'une α dicétone cyclique $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^2$, obtenue par déshydrogénation, l' α éthyl- β méthylecyclopentanedione ortho :



Sa filiation à partir du dipropénylglycol est identique à celle du composé monométhylé à partir du divinylglycol, cyclisation par enlèvement de deux atomes d'hydrogène en 2.6 :



En faisant appel à un processus différent, on pourrait être conduit à attribuer à cette dicétone $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^2$ une formule isomérique qui en ferait un dérivé triméthylé, par exemple :



Mais la constitution (II) est beaucoup moins vraisemblable que (I) : la dicétone obtenue fondant à 24^o et le dérivé mono

méthylé, homologue inférieur, à 104°5, cette forte différence ne s'explique facilement qu'en admettant un substituant C²H³ plutôt que deux substituants nouveaux CH³ (on sait en effet que par substitution d'un groupe éthyle, on abaisse fortement le point de fusion). D'autre part, la fixation facile de deux atomes de brome conduit à un dibromure stable et l'enlèvement de ce brome par la poudre de zinc redonne la cétone initiale. Cette propriété ne s'interprète qu'en admettant pour ce composé une forme diénolique sur laquelle le brome s'additionnerait comme sur un carbure érythrénique. L'énolisation nécessite alors la présence d'atomes d'hydrogène sur les deux carbones placés en α par rapport aux fonctions CO, ce qui est pleinement réalisé par la formule (I) et non par (II).

Toutes les autres propriétés, par contre, s'accorderaient indifféremment avec les schémas (I) ou (II).

C. Enfin la catalyse sur cuivre fournit également des carbures C⁸H¹² : l'un des diméthyl 1.6. hexatriènes 1.3.5.



a été isolé sans ambiguïté.

Cette obtention de carbures par enlèvement des deux oxydriles dans un glycol α vient déjà d'être rencontrée dans l'étude de l'érythrol; par contre on n'a rien isolé de semblable avec le divinylglycol.

Remarque. — Les deux glycols diéthyléniques, dont je viens de préciser les produits de décomposition, ont été préparés par réduction, grâce au couple zinc-cuivre, l'un de l'acroléine, l'autre de l'aldéhyde crotonique ordinaire, c'est-à-dire trans. Ils sont vraisemblablement tous les deux constitués par un mélange d'isomères : un inactif et un racémique, résultant des deux dispositions possibles des groupements oxydriles dans l'espace; dans le cas du dipropénylglycol d'ailleurs, ces deux isomères doivent présenter la même configuration trans autour des liaisons éthyléniques extrêmes.

Lorsque le mélange des deux glycols divinyliques ainsi préparés subit l'isomérisation soit en dipropionyle, soit en aldéhyde adipique, la dissymétrie se trouve détruite et l'on obtient dans tous les cas des composés uniques. Ceux-ci d'ailleurs bouillent à point fixe ou fondent d'emblée très bien.

Le cas du dipropénylglycol est tout différent : si l'isomérisation en dibutyryle conduit à un composé unique, par contre celle en aldéhyde diméthyladipique donne un mélange de racémique et d'inactif. Par déshydratation de celle-ci, on doit obtenir les deux aldéhydes diméthylcyclopenténylformiques cis et trans, pour lesquelles les groupes CH^3 sont ou du même côté ou de part et d'autre du plan du cycle.

J'ai en effet isolé une aldéhyde diméthylée bouillant très mal, sous 8° , mais dont l'oxydation permet de passer à deux acides isomères, l'un solide fondant à 42° , l'autre liquide.

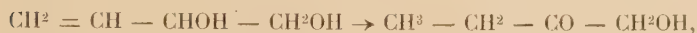
De même l'enlèvement de deux oxhydriles au mélange de glycols isomères, doit conduire à deux diméthylhexatriènes, l'un trans-cis-trans qui dériverait par filtration normale du glycol inactif, l'autre trans-trans-trans dérivant du glycol racémique. Ces deux carbures bouillent à quelques degrés l'un de l'autre, l'un cristallise et fond à 52.5° , l'autre reste liquide.

Il y a lieu cependant de faire ici quelques restrictions, en ce qui concerne les relations de structure entre les glycols initiaux et les aldéhydes et carbures qui en dérivent. Le passage des uns aux autres se réalise à des températures de l'ordre de 300° , il y a alors fort peu de chance pour que la structure générale de la molécule soit entièrement respectée. En particulier, la transformation réversible d'inactif en racémique ou de cis en trans étant possible dans ces conditions, il paraîtrait osé de déduire la composition du mélange initial de la teneur des produits isolés en cis et en trans.

Cétols α : $R - CO - CHOH - R'$.

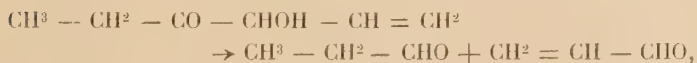
Dans la décomposition des α glycols α éthyléniques que je viens de décrire, j'ai isolé d'une part des cétons isomères, d'autre part des aldéhydes dont j'ai expliqué la formation par la rupture de la molécule de ces cétones α alcools.

C'est ainsi que l'érythrol s'isomérisé en éthylcétol par passage sur cuivre :



celui-ci à son tour se brise avec formation de propanal et de dipropionyle ; en outre les produits gazeux de la réaction contiennent de l'oxyde de carbone et surtout du gaz carbonique.

Le divinylglycol donne dans les mêmes conditions un mélange équimoléculaire de propanal et d'acroléine et j'ai admis, sans toutefois avoir isolé l'intermédiaire, que ces composés provenaient de la coupure du cétol :



celui-ci résultant de l'isomérisation du glycol. Je me suis expliqué l'impossibilité d'en préciser l'existence par sa fragilité, due à la présence dans la molécule d'un radical allyle particulièrement mobile.

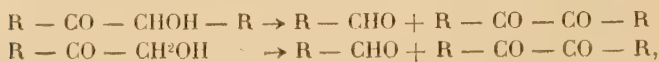
Enfin, la décomposition du dipropénylglycol fait apparaître de l'aldéhyde crotonique dont une partie s'extrait du milieu réactionnel à l'état de dimère.

Joignons à ces résultats un fait bien établi : la benzoïne, fortement chauffée, donne naissance, entre autres produits, à de l'aldéhyde benzoïque et du dibenzoyl⁽¹⁾.

On est alors conduit, à penser que, par coupure thermi-

(1) ZININ, *Ber. d. Chem. Gesells.*, 6, (1873), p. 1207.

que, les α cétoles conduisent à des aldéhydes et des α dicétones suivant le schéma :



Dans ce dernier cas, la rupture de la chaîne carbonée devrait faire apparaître simultanément les aldéhydes RCHO et HCHO ; or je n'ai jamais pu isoler de formol, par contre, j'ai recueilli en abondance ses produits de décomposition, CO et surtout CO^2 .

Cette coupure s'explique facilement : les atomes de carbone centraux portant tous deux des groupements électro-négatifs sont réunis par une liaison assez lâche ⁽¹⁾ ce qui entraîne une fragilité de la chaîne à cet endroit. Cette interprétation rapproche le cas des α cétoles de celui du chloral $\text{CCl}^3 - \text{CHO}$ dont on connaît la facile coupure, en milieu alcalin, en chloroforme et formiate, ou encore de celui de l'acide oxalique conduisant à l'acide formique et au gaz carbonique.

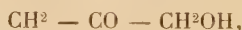
La rupture de la chaîne réalisée, on se trouve en présence des radicaux $\text{RCO} -$ et $\text{H} -$, d'où deux possibilités de saturation du groupement $\text{RCO} -$, soit par fixation d'un atome d'hydrogène, avec apparition d'aldéhyde RCHO , soit par doublement ce qui donne la dicétone α $\text{R} - \text{CO} - \text{CO} - \text{R}$.

L'étude de cette coupure a porté sur :

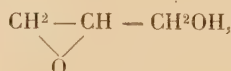
la propioïne :



l'acétol :



le glycide :



(¹) PRÉVOST et KIRRMANN, *Bull. Soc. Chim.* [4], 49 (1931), p. 210.

l'acide pyruvique :



Ces deux derniers composés ne sont pas des cétones alcools ; cependant le glycide subit, par chauffage, une isomérisation facile en acétol. Quant à l'acide pyruvique, son étude a permis de vérifier la seconde partie de l'interprétation proposée : il perd en effet facilement CO^2 et libère alors les radicaux $\text{RCO} -$ et $\text{H} -$, dont la présence dans le milieu réactionnel a entraîné la formation d'acétaldéhyde et d'un peu de diacétyle.

Dans tous les cas, la coupure n'intéresse qu'une portion assez faible de la matière première, dont la majeure partie est récupérée intacte ou ayant subi des réactions secondaires : déshydratation... Les rendements en aldéhydes et en α dicétones sont toujours minimes. Dans le cas de l'acide pyruvique, 70 o/o environ ont été retrouvés transformés en acide méthylsuccinique racémique par une réaction dont le mécanisme est tout à fait différent de celui étudié.

..

Ce travail a été exécuté dans les laboratoires de l'Ecole Normale Supérieure, sous la bienveillante direction de M. le professeur Lespieau. Je suis heureux de lui faire ici l'hommage de ma profonde reconnaissance et de lui exprimer mes remerciements pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués et l'intérêt constant qu'il m'a porté.

J'ai été guidé à mes débuts par M. Prévost, professeur à la Faculté de Pharmacie de Nancy ; les recherches qui suivent ont été pour une bonne part inspirées par ses travaux antérieurs sur les composés allyliques. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive gratitude.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'appareil. — Le liquide étudié tombe goutte à goutte d'un vase de Mariotte dans une allonge dont la tige capillaire pénètre dans le tube à catalyse. Celui-ci est en pyrex, de 70 cm. de long sur 20 mm. de diamètre, et rempli de la substance active. On le chauffe dans un four électrique à résistance. La température à l'intérieur est repérée sur un thermomètre très résistant ou plutôt à l'aide d'un couple thermoélectrique gradué au préalable. L'extrémité effilée de ce tube est reliée à un réfrigérant descendant qui condensera les produits liquides de la décomposition. Lorsqu'on veut recueillir les gaz on place à la suite un gazomètre où on maintient une très légère dépression.

Les catalyseurs. — Dans une première série d'expériences, le tube à catalyse est tout simplement rempli de grains de pierre ponce et chauffée à 300°-320°, ce qui permet de préciser l'effet thermique et l'action propre du support seul.

L'alumine utilisée est préparée à partir de l'aluminate de soude commercial. La solution de ce sel est soumise à des filtrations successives pour la débarrasser des particules d'oxyde de fer, en suspension ; on l'obtient ainsi parfaitement limpide et incolore. L'alumine y est précipitée par un courant de gaz carbonique pur, puis elle est lavée par décantation dans une éprouvette profonde et de section assez faible, jusqu'à ce que la liqueur claire surnageante ne donne plus de résidu par évaporation. L'opération dure une quinzaine de jours.

L'alumine est ensuite essorée puis séchée à l'étuve à 120°. La masse spongieuse obtenue est pulvérisée et, sous cette forme, servira au remplissage du tube à catalyse. Cette pou-

dre blanche, d'aspect nettement cristallin, ne représente pas encore le catalyseur, qu'il reste à former, ce qui se fait dans le tube à catalyse lui-même. Pour cela, on mélange à cette alumine de la pierre ponce granulée de façon à en faire une masse grossièrement homogène dont on garnit le tube en pyrex puis on chauffe progressivement vers 320° en y faisant passer un léger courant d'air.

Au cours de cette opération, on recueille des quantités non négligeables d'eau, de l'ordre de 3 cm^3 pour 5 gr. d'alumine sèche, et c'est seulement après cette déshydratation qu'on possède un catalyseur réellement actif et prêt à travailler.

Dans quelques expériences, j'ai utilisé une alumine préparée différemment : par oxydation spontanée à l'air de plaques d'aluminium amalgamé. La poudre obtenue est très ténue et représente un poids minime sous un très grand volume ; cependant elle contient des traces de mercure ou d'oxyde mercurieux qui lui communiquent une couleur gris sale. On n'arrive pas à la faire blanchir même par entraînement prolongé du mercure à la vapeur d'eau. J'ai finalement abandonné ce mode opératoire car cette alumine ne s'est pas révélée plus active que celle préparée par la première méthode.

En ce qui concerne le catalyseur cuivre réduit, après diverses tentatives, j'ai adopté le procédé suivant. Je l'utilise sous forme de toile à mailles très serrées, que je roule en cylindre et que j'introduis dans le tube en pyrex ; en prenant un tube de dimensions indiquées, on peut y faire tenir environ 200 gr. de cuivre. Cette toile est alors oxydée au rouge sombre, dans un léger courant d'air, ce qui la débarrasse des graisses et autres dépôts organiques. Puis on la réduit dans un lent courant d'hydrogène à une température de 250° à 280° . On obtient alors un cuivre très poreux et d'une magnifique couleur rouge.

C'est un catalyseur très actif, mais qui semble se fatiguer assez vite : par exemple, dans la décomposition du divinyl-

glycol, la formation de méthylcyclopentanedione va en diminuant fortement après quelques heures et s'annule presque au bout de dix heures.

Erythrol.



Préparation. — L'érythrol utilisé a été préparé à partir de l'érythrite inactive Kahlbaum par la méthode de Henninger, modifiée par Prévost ⁽¹⁾. Pour cela 150 g. d'érythrite additionnés de 450 cm³ d'acide formique à 75 o/o sont chauffés dans un ballon en pyrex, surmonté d'une courte colonne à spirale. Le bain de chauffage étant porté progressivement de 130° à 150°, il distille un mélange à composition définie d'acide formique et d'eau à 107° sous 760 mm. Quand la distillation ralentit, on supprime la colonne et on chauffe brutalement à flamme nue, on recueille alors la monoformine de l'érythrol :



et un peu d'érythrène, que l'on condense dans un mélange réfrigérant neige carbonique et acétone. Il reste dans le ballon 15 g. d'érythrite inattaquée, elle cristallise et pourra être utilisée dans une opération ultérieure.

La formine redistillée bout à 86°-88° sous 12 mm. J'en ai recueilli 62 g., soit un rendement de 43 o/o.

La saponification de cette formine est facile : on l'additionne d'un peu d'eau et d'une goutte de phtaléine, puis on ajoute de la baryte solide, pulvérisée, jusqu'à coloration rouge persistante. On précipite ensuite le formiate de baryum par addition d'alcool méthylique et d'un peu d'éther. La rectification du filtrat fournit 36 g. d'érythrol bouillant à 94°-95° sous 12 mm. Le rendement de la prépa-

(1) PRÉVOST, *Thèse*, Paris (1928), p. 111.

ration est de 35 o/o par rapport à l'érythrite. Sept opérations successives m'ont permis de préparer 250 g. d'érythrol à partir de 1 kg. d'érythrite.

DÉCOMPOSITION THERMIQUE

Le tube à catalyse étant rempli de pierre ponce et chauffé à 320°, j'y ai fait passer 24 g. d'érythrol. Du liquide recueilli j'ai extrait 20 g. d'érythrol inaltéré et seulement 2 g. d'un mélange d'aldéhyde crotonique et d'eau passant de 90° à 100° sous 760 mm. La décomposition par la chaleur seule est donc minime et se borne à une déshydratation.

DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE SUR ALUMINE

L'alumine sur support de pierre ponce, est chauffée à 310°-320°. En traitant 80 g. d'érythrol avec un débit horaire de 20 g. on recueille environ 200 cm³ d'un gaz contenant surtout de l'air entraîné. Le liquide obtenu décante : la partie inférieure représente 15 g. d'eau, la couche surnageante est une huile jaunâtre qui, au fractionnement, se répartit de la façon suivante (on a négligé quelques centimètres cubes de fractions intermédiaires et de queues de distillation) :

- | | | |
|----------|--------------------------------------|--|
| A) 4 g. | $E_{760} = 50^{\circ} - 55^{\circ}$ | $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHO}$ |
| B) 20 g. | $E_{760} = 94^{\circ} - 102^{\circ}$ | $\text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$
(contenant un peu d'eau) |
| C) 8 g. | $E_{12} = 78^{\circ} - 82^{\circ}$ | dimère de l'aldéhyde crotonique |
| D) 10 g. | $E_{12} = 92^{\circ} - 98^{\circ}$ | $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$
inaltéré. |

A) La fraction A est constituée par de la propaldéhyde contenant des traces d'acroléine. elle présente, en effet, l'odeur de l'acroléine ; mais celle-ci y est en quantité minime, car le liquide, abandonné quelque temps, reste parfaitement

limpide, sans subir de polymérisation en disacryle à la façon de l'acroléine.

Agitée avec du chlorhydrate de semicarbazide et du carbonate de sodium en solution aqueuse, elle donne une semicarbazone solide qui, purifiée, fond à 154° - 155° . J'ai préparé d'autre part, à partir d'un échantillon pur de propanal, une semicarbazone ($F. = 156^{\circ}$) dont le mélange avec la précédente n'abaisse pas le point de fusion.

B) Cette fraction B est la partie essentielle. Après dessiccation, elle distille de 102° à 104° sous 760 mm. Ses constantes : $d_4^{21,5} = 0,8484$; $n_D^{21,5} = 1,4370$; R.M. = 21.60, sont en bon accord avec celles de l'aldéhyde crotonique données par Enklaar : $d_4^{20,5} = 0.8477$; $n_D^{21,5} = 1,4362$;

R. M. = 21,59; R. M. théorique : 20,30.

Il a été vérifié qu'elle colore le réactif de Schiff en violet et absorbe le brome en donnant un bromure liquide. Enfin son spectre Raman est rigoureusement identique à celui d'un échantillon obtenu de façon indépendante, par condensation de l'acétaldéhyde.

C) Cette portion C, redistillée passe à 78° - 80° sous 11 mm.; ses constantes : $d_4^{22} = 1,008$; $n_D^{22} = 1,4780$, permettent de l'identifier avec le dimère de l'aldéhyde crotonique dont les constantes sont, d'après Delépine : $E_{18} = 86^{\circ}$ - 87° ; $d_4^{22} = 1,003$; $n_D^{15} = 1,4844$.

En l'agitant avec une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et de carbonate de sodium, on obtient une semicarbazone solide; après recristallisation dans l'alcool aqueux, elle fond à 191° - 192° (Delépine donne 191° - 194°).

La présence de ce composé dans les produits de réaction s'explique par une action secondaire : polymérisation de l'aldéhyde crotonique.

DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE SUR CUIVRE

Dans l'expérience qui suit, le cuivre est chauffé à 280°. Pour 75 g. d'érythrol passant sur ce catalyseur avec un débit horaire de 20 g., on recueille environ 2 litres de produits gazeux et en même temps des composés liquides formant une huile colorée en jaune, dont la rectification fournit les fractions suivantes (sans toutefois tenir compte des fractions intermédiaires, goudrons, queues de distillation...).

- A) 2 g. $E_{760} = 50^0 - 55^0$ $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHO}$
 B) 15 g. $E_{760} = 85^0 - 100^0$ mélange $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}^2\text{O} \\ \text{CH}^3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO} \\ \text{CH}^3\text{CH}^2\text{COCOCH}^2\text{CH}^3 \end{array} \right.$
 C) 12 g. $E_{12} = 50^0 - 52^0$ $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OH}$
 D) 30 g. $E_{12} = 92^0 - 98^0$ $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$
 inaltéré.

A) La fraction A est identique à la correspondante obtenue sur alumine. Elle contient des traces d'acroléine et de l'aldéhyde propionique caractérisée par sa semicarbazone.

B) Cette portion est un mélange qu'un entraînement à la vapeur d'eau a permis de fractionner de nouveau. J'ai séparé ainsi : 1° ce qui passe de 75° à 90° et 2° ce qui distille de 90° à 100°.

1° La première partie fournit après décantation une liqueur jaune-vert renfermant presque exclusivement du dipropionyle qu'on caractérise par les composés cristallisés suivants : une oxime fondant à 180°-183° (celle du dipropionyle fond à 185°) et une semicarbazone fondant à 160-161°, point indiqué pour celle du dipropionyle. Enfin, on a vérifié qu'il n'y avait pas d'abaissement dans les points de fusion par mélange de ces composés avec leurs correspondants obtenus à partir d'un dipropionyle pur préparé par ailleurs.

2° La seconde fraction soumise à une dessiccation poussée distille ensuite en majeure partie de 100° à 104° sous 760 mm. c'est de l'aldéhyde crotonique.

C) *L'éthylcétol* : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OH}$.

C'est cette cétone α alcool qui constitue la fraction C. Soigneusement redistillée, c'est un liquide incolore qui bout à 51°5 sous 12 mm., 48° sous 9 mm. Ses constantes trouvées :

$$d_4^{21} = 1,020; \quad n_D^{21} = 1,4250,$$

concordent avec celles indiquées par Kling :

$$E_{760} = 153^0-154^0; \quad d_{15}^{15} = 1,0365; \quad n_D^{15} = 1,4315.$$

J'ai retrouvé d'ailleurs des composés cristallisés déjà signalés. L'oxime obtenue par extraction à l'éther de la solution aqueuse d'éthylcétol, de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de sodium, est un solide blanc qui fond à 62° après purification par dissolution dans le chloroforme.

D'autre part, une ébullition avec une solution alcoolique de phénylhydrazine provoque la formation de l'osazone de l'éthylglyoxal, aiguilles jaunes, se déposant par refroidissement et qui fondent à 115°-116°, après avoir été recristallisées dans un mélange éther-ligroïne. L'opération s'accompagne d'un dégagement d'ammoniac et on met facilement en évidence la présence d'aniline dans la liqueur par la coloration violette qu'elle donne avec les hypochlorites.

Les produits gazeux de la décomposition. — Ils présentent une odeur de carbure nettement caractérisée.

Je les ai fait barboter dans une solution chloroformique de brome pour les débarrasser des carbures non saturés. L'évaporation de cette solution a laissé 1 g. de bromure solide fondant d'emblée à point fixe, à 118°. C'est du tétrabromure d'érythrène, ce qui a d'ailleurs été vérifié par un point de fusion de mélange. Ceci révèle une action du

cuivre, qui n'a pas encore été signalée : l'enlèvement de deux groupes oxhydriles en α :



Les gaz ainsi débarrassés d'érythrène, troublent l'eau de chaux : ils contiennent une forte proportion de gaz carbonique (environ 50 o/o) qu'on élimine par agitation avec une solution de potasse.

Le reste est encore un gaz combustible, il contient vraisemblablement outre des traces d'oxyde de carbone (qui décolorent le permanganate) et de l'air entraîné, de petites quantités de carbures saturés gazeux, reconnaissables à leur odeur.

Divinylglycol.



Préparation. — Le divinylglycol utilisé a été préparé en réduisant l'acroléine par le couple Zn/Cu conformément aux indications de Griner.

Des ballons de deux litres contenant 250 g. de zinc en rubans (épaisseur 1/50 mm., largeur 3 mm.) sont remplis d'une solution de sulfate de cuivre à 2 o/o. Lorsque la décoloration de la solution est obtenue, on décante et on lave doucement à l'eau distillée le zinc recouvert de cuivre. On verse ensuite sur le métal une solution de 200 g. d'acroléine dans 800 g. d'eau glacée, puis les ballons sont placés dans de bons mélanges réfrigérants de glace et de sel. On ajoute alors peu à peu 350 g. d'acide acétique cristallisable, en évitant que la température ne s'élève au-dessus de 10°. Après avoir laissé reposer 36 heures, la liqueur est filtrée puis épuisée à l'éther. L'éther est séché sur du carbonate de potassium et rectifié, le divinylglycol passe de 97° à 102° sous 10 mm. de mercure.

Le rendement est de 45 o/o par rapport à l'acroléine utilisée. En partant de quatre ballons garnis dans les conditions indiquées, on obtient environ 360 g. de divinylglycol.

DÉCOMPOSITION THERMIQUE

Voici le bilan d'une opération où 45 g. de glycol ont été décomposés à 300°. Le débit était d'environ 25 g. à l'heure. La rectification a permis d'isoler les portions suivantes :

A) 3 g. passant de 50° à 52° sous 760 mm. et constitués par un mélange d'acroléine et d'aldéhyde propionique. L'acroléine est identifiée dans ce milieu par son odeur, sa facilité de polymérisation et son dibromure dont les constantes trouvées sont :

$$E_{10\text{ mm.}} = 73^{\circ}\text{--}75^{\circ}; d_4^{21} = 2,162 \text{ (on donne : } d_4^{15} = 2,198); \\ n_D^{21} = 1,5573, \text{ d'où RM trouvée} = 32,18; \text{ RM théorique} = 31,84.$$

L'aldéhyde propionique y est mise en évidence par sa paranitrophénylhydrazone, aiguilles jaunes fondant à 124°;

B) 3 g. d'eau contenant très peu de produits organiques;

C) 6 g. de cyclopenténylformaldéhyde bouillant à 48° sous 11 mm. et caractérisée par sa semicarbazone, qui cristallise en paillettes blanches fondant à 209°;

D) 25 g. de divinylglycol inaltéré, passant de 94° à 102° sous 11 mm.;

E) Enfin quelques grammes de produits goudronneux restant dans le tube à catalyse, des queues de distillation et quelques centimètres cubes de fractions intermédiaires. Ajoutons que la décomposition thermique n'a donné naissance à aucun dégagement gazeux.

Le divinylglycol récupéré, constituant la portion D, n'est pas pur, son point d'ébullition s'étale en effet sur 8°, il contient une faible quantité d'aldéhyde adipique. La séparation

de ces deux isomères est impossible par distillation : d'abord parce qu'ils ont des points d'ébullition très voisins et surtout parce que la proportion d'aldéhyde adipique est très faible. Sa présence est cependant mise en évidence par les réactions suivantes :

La portion bouillant de 94° à 102° sous 11 mm. colore en rouge le réactif de Schiff. De plus, mise à bouillir avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et du carbonate de sodium en solution aqueuse, elle donne naissance à une faible quantité de cristaux. Ceux-ci, essorés, puis recristallisés dans l'alcool aqueux, fondent à 184° - 186° : la dioxime de l'aldéhyde adipique est donnée comme fondant à 185° - 186° .

L'existence de ce composé intermédiaire est donc établie et justifie l'interprétation proposée pour la formation de l'aldéhyde cyclopenténylformique.

D'autre part, la solution aqueuse de divinylglycol, filtrat de l'opération précédente, a été épuisée à l'éther, puis celui-ci séché sur carbonate de potassium et rectifié. Le divinylglycol ainsi obtenu bout alors à 100° - 102° sous 12 mm. et présente les constantes :

$$d_4^{22} = 1,006; \quad n_D^{22} = 1,4745;$$

$$\text{RM mesurée} = 31,88; \quad \text{théorie} = 31,97.$$

Cet échantillon ne cristallise pas, même dans le jet du siphon à chlorure de méthyle, c'est encore le mélange d'un composé racémique et d'un inactif.

DÉCOMPOSITION SUR ALUMINE

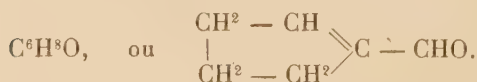
Les résultats sont qualitativement identiques à ceux obtenus avec la pierre ponce seule ; par contre, l'isomérisation en aldéhyde adipique et la déshydratation de celle-ci sont plus complètes.

Le liquide sortant du tube à catalyse, fournit par fractionnement surtout de l'aldéhyde cyclopenténylformique et de l'eau; en quantité beaucoup plus faible du divinylglycol inaltéré contenant des traces d'aldéhyde adipique, et très peu d'acroléine et de propanal.

Par exemple, 50 g. de glycol, passant sur de l'alumine à 280° avec un débit de l'ordre de 20 g. à l'heure ont donné naissance à 23 g. d'aldéhyde cyclopenténylformique passant de 46° à 49° sous 12 mm., 8 g. d'eau et seulement 4 g. de divinylglycol inaltéré; le reste étant constitué par des gou-drons et des fractions intermédiaires.

Cette opération permet de préparer l'aldéhyde cyclopenténylformique avec un rendement de 62 o/o par rapport au divinylglycol c'est-à-dire un rendement de 28 o/o par rapport à l'acroléine, produit commercial. C'est donc un excellent procédé pour l'obtenir en quantité notable.

Cyclopenténylformaldéhyde :



Cette aldéhyde avait été signalée comme se produisant dans l'action d'un déshydratant sur l'aldéhyde adipique, ainsi que dans les produits de la réduction électrolytique de l'acroléine ⁽¹⁾, mais on n'en avait pas publié les constantes ni même tout à fait établi la constitution.

C'est un liquide, incolore lorsqu'il est fraîchement distillé mais qui jaunit rapidement, sans pour cela s'altérer notablement : 75 g. de liquide, abandonnés pendant deux ans, se sont légèrement colorés; à la distillation, on en tire de nouveau 70 g. passant à 48° sous 11 mm. Son odeur forte rappelle à la fois l'acroléine et l'aldéhyde benzoïque, et provo-

⁽¹⁾ READ et FREER, *J. Am. Chem. Soc.*, 48 (1926), p. 1401.

que la toux. Il cristallise par refroidissement dans l'ammoniac liquide et fond vers -32° . Il bout à 48° sous 11 mm. et à 146° sous 760 mm.

$$d_4^{21} = 0,970; \quad n_D^{21} = 1,4828;$$

$$\text{RM mesurée} = 28,27; \quad \text{RM calculée} = 27,24.$$

La réfraction moléculaire présente une exaltation voisine de 1, qu'explique la présence dans la molécule de deux doubles liaisons conjuguées.

Cette aldéhyde colore le réactif de Schiff en violet et précipite la liqueur de Fehling.

Elle donne naissance à une oxime liquide et à une phénylhydrazone cristallisée, mais qui se résinifie rapidement et se présente alors sous l'aspect d'une gomme d'un brun-rouge.

La semicarbazone, après recristallisation dans l'eau fond à 209° . Tous ces composés avaient déjà été signalés. J'ai fait en outre la paranitrophénylhydrazone qui, après recristallisation dans l'acide acétique ou l'alcool méthylique aqueux, se présente sous forme de fines aiguilles brunes fondant à 198° .

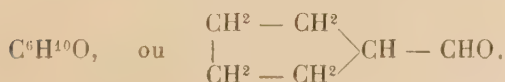
Cette aldéhyde, agitée avec une solution concentrée de bisulfite de sodium, donne une combinaison bisulfitique bien cristallisée, en paillettes blanches. Un dosage de sodium lui attribue la constitution :

$\text{C}^6\text{H}^8\text{O}$, SO^3NaH : Subst. 0,2834 ; SO^3Na^2 , 0,0970 ; Na 0/0 : 11,1.
Théorie : 11,50.

Enfin, on peut fixer à froid deux atomes de brome par molécule d'aldéhyde, mais le dibromure obtenu s'est refusé à cristalliser.

Hydrogénation de la cyclopenténylformaldéhyde.

Passage à la cyclopentylformaldéhyde :



L'hydrogénation a été réalisée à froid, par l'hydrogène gazeux, en présence de noir de palladium, déposé sur du charbon activé, suivant le processus indiqué par Bourguet.

42 g. d'aldéhyde éthylénique en solution étherée ont été additionnés de 5 g. de charbon actif contenant 0 g. 05 de palladium. Le tout a été agité en atmosphère d'hydrogène. L'opération est pénible, ce n'est qu'après 12 heures que le volume d'hydrogène absorbé a été de 10 litres (théorie 10 lit. 5). Après filtration la solution étherée est rectifiée et fournit 25 g. de cyclopentylformaldéhyde.

Le rendement de l'hydrogénation ne dépasse pas 60 o/o : on retrouve d'ailleurs dans les queues de distillation des liquides visqueux à odeur d'alcools. L'aldéhyde obtenue bout à 34° sous 10 mm., 136° sous 758 mm., son odeur désagréable rappelle celle de l'aldéhyde valérianique.

Ses constantes :

$$d_4^{23} = 0,930; \quad n_D^{23} = 1,4390;$$

$$R. M. = 27,72; \quad R. M. \text{ théorique} = 27,719,$$

sont en bon accord avec celles données par Nametkin (1) :

$$K_{748} = 135^{\circ}\text{--}136^{\circ}; \quad d_4^{20} = 0,9371; \quad n_D^{20} = 1,4482.$$

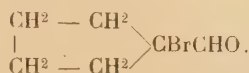
Elle colore en rouge le réactif de Schiff.

Par ébullition avec du chlorhydrate de semicarbazide et du carbonate de sodium en solution aqueuse, elle fournit une semicarbazone, qui, après recristallisation dans l'eau, où elle est très peu soluble à froid, fond à 124°, point déjà signalé.

En solution chloroformique et à -5° , elle ne décolore pas le brome ; si on laisse réchauffer la solution vers $+20^{\circ}$ la décoloration devient instantanée et s'accompagne d'un dégagement d'acide bromhydrique.

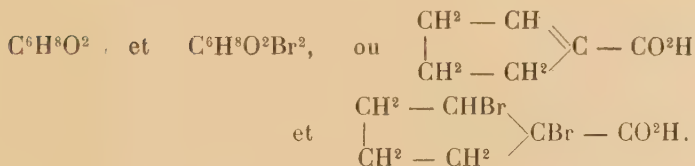
(1) NAMEIKIN et RUSHENZewa, *G. Z.*, 1 (1915), p. 1111.

Il se fait le monobromure :



Les procédés décrits permettent donc de préparer l'aldéhyde cyclopentylformique avec un rendement de 16 o/o par rapport à l'acroléine, produit commercial. Au même titre que l'aldéhyde éthylénique d'où elle dérive, on peut l'utiliser pour la synthèse de quelques composés à cycles en C⁵.

*Acide cyclopenténylcarboxylique
et dibromure qui en dérive :*



Cet acide se prépare facilement à partir de l'aldéhyde correspondante par oxydation à l'oxyde d'argent suivant la méthode de Delépine et Bonnet ⁽¹⁾.

L'opération a été menée de la façon suivante :

Dans un ballon de 2 litres, on introduit 10 g. d'aldéhyde puis 40 g. de nitrate d'argent cristallisé, on dissout le tout dans 400 cm³ d'eau additionnés de 120 cm³ d'alcool pour solubiliser l'aldéhyde. On ajoute peu à peu et à froid 1 000 cm³ d'une solution de soude de titre N/3. On laisse reposer une nuit, puis on élimine par filtration l'argent métallique précipité; enfin un courant de gaz carbonique neutralise l'excès de soude. Un épuisement à l'éther permet d'éliminer les produits non salifiés. On concentre ensuite dans le

(¹) DELÉPINE et BONNET, *C. R. Ac. Sc.*, **149** (1909), p. 40; *Bull. Soc. Chim.* [4], **5** (1909), p. 882.

vide de façon à réduire le volume à 100 cm³. En acidulant par l'acide sulfurique étendu, on provoque la précipitation de l'acide cyclopenténylcarboxylique. Celui-ci est extrait à l'éther et l'éther évaporé abandonne 7 g. de cristaux blancs, fondant bruts à 115°-120° et présentant une forte odeur d'acide gras. Une nouvelle cristallisation dans l'eau conduit à 6 g. d'acide pur fondant à 121°.

Titrage à la baryte. — Subst. 0,1427 dissous dans 5 cm³ d'alcool ; 13 cm³ 2 de Ba(OH)² de titre 0,0964 N, poids moléculaire correspondant : 112,1 Théorie : 112.

L'acide cyclopenténylcarboxylique distille sans décomposition vers 210° sous la pression atmosphérique.

En solution chloroformique, il fixe deux atomes de brome par molécule. L'évaporation du solvant conduit à un dibromure cristallisé C⁶H⁸O²Br².

L'acide dibromo-1-2-cyclopenténylcarboxylique, purifié par dissolution dans l'acide acétique étendu, fond à 133° (On l'avait donné comme suintant dès 127° et fondant à 134°).

Dosage de brome par la chaux. — Subst. 0,1710 ; 20 cm³ NO³Ag N/10 ; titrage en retour : 7,3 cm³ ; KCNS, N/10. Br trouvé 0/0 ; 59,41 ; théorie, 58,82 ; ou encore poids moléculaire trouvé : 269 ; théorie : 272.

Ce dibromure est très stable ; dissous dans du brome pur et chauffé à 60° pendant 3 heures, il demeure inaltéré.

Enfin la position de la double liaison dans l'acide cyclopenténylcarboxylique, donc dans l'aldéhyde également, a été fermement établie par une oxydation permanganique. Celle-ci conduit en effet à la formation d'acide glutarique et de gaz carbonique ce qui entraîne pour l'acide cyclopenténylcarboxylique la constitution :



Pour réaliser cette oxydation 4 g. d'acide ont été additionnés d'une solution concentrée de permanganate jusqu'à coloration violette persistante ce qui a nécessité environ 12 g. MnO_4K . Au début il y a échauffement que l'on modère en plongeant le ballon dans la glace ; en même temps, il se produit un dégagement gazeux qui trouble l'eau de baryte, constitué par du gaz carbonique. Le liquide est ensuite débarrassé du bioxyde de manganèse par filtration puis décoloré par une goutte de bisulfite et enfin concentré de façon à réduire le volume à 20 cm^3 . Après avoir acidulé, on reprend dix fois par beaucoup d'éther. Le résidu de l'évaporation de ce solvant est repris à l'alcool absolu qui abandonne des cristaux fondant bruts à 93^0 - 96^0 , très solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, beaucoup moins dans le chloroforme.

Par recristallisation dans ce dernier solvant, on obtient de l'acide glutarique pur (environ 1 g.) fondant à 97^0 .

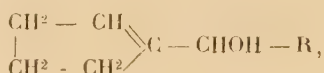
Dosage de la baryte. — Subst. 0,1173 ; 18 cm^3 4 Ba (OH)² de titre 0,0964 N ; poids moléculaire calculé : 132,2 ; théorie : 132.

Par évaporation du liquide, on obtient le glutarate de baryum ; il a été vérifié, en évaluant la perte de poids à l'étuve qu'il cristallise avec 5 molécules d'eau. Un dosage de baryum a montré qu'il contenait sec 50,2 o/o de métal ; théorie : 50,1.

SYNTHÈSE DE QUELQUES ALCOOLS ET CARBURES CYCLOPENTÉNIQUES

Je viens d'exposer comment la déshydratation du divinylglycol par catalyse sur alumine m'a permis de préparer l'aldéhyde cyclopenténylformique avec un rendement de 28 o/o par rapport à un produit commercial, l'acroléine. Etant donné, d'autre part, que les composés cyclopenténi-

ques connus jusqu'à ce jour sont en nombre restreint précisément à cause de la rareté des matières premières, il était indiqué d'utiliser cette aldéhyde pour réaliser la synthèse de quelques nouveaux termes de la série. Je l'ai donc fait réagir sur quelques bromures d'alcoyl-magnésium RMgBr , ce qui m'a conduit aux *cyclopentényl alcoylcarbinols* :



dont j'ai préparé les 3 termes pour lesquels R représente les radicaux CH^3 , C^2H^5 et $n\text{C}^3\text{H}^7$.

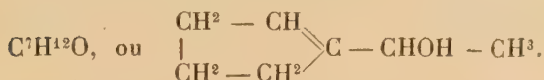
La réaction magnésienne est conduite de la façon suivante : 25 g. de magnésium dissous dans 4/3 de molécule-gramme de bromure d'alcoyle, dilués de 250 cm^3 d'éther sont ensuite additionnés de 70 g. d'aldéhyde, soit 3/4 de molécule-gramme, dissous dans 120 cm^3 d'éther. Pendant toute l'opération, la masse liquide est énergiquement brassée grâce à un agitateur mécanique. La réaction terminée, on détruit l'ensemble par une solution concentrée de chlorure d'ammonium. La solution éthérée, séchée sur sulfate de sodium, puis fractionnée dans le vide, fournit l'alcool cherché avec un rendement variant de 85 à 90 o/o par rapport à l'aldéhyde employée.

Ces alcools sont des liquides visqueux qui ne cristallisent pas, même dans le jet du siphon à chlorure de méthyle. Dès la première distillation, ils passent à point fixe et semblent être obtenus d'emblée très purs. D'ailleurs, leurs constantes fournissent une valeur très approchée de la valeur théorique pour la réfraction moléculaire. Enfin, ils absorbent énergiquement le brome sans toutefois donner de composés cristallisés.

Bourguel a bien voulu étudier l'effet Raman du premier terme, le cyclopenténylméthylcarbinol. L'examen des clichés a confirmé la structure attribuée à ce composé, en particu-

lier, il a révélé une raie caractéristique de fréquence Raman $\Delta\nu = 1\,652\text{ cm}^{-1}$, qui se place bien dans la région des doubles liaisons. Cependant, elle semble présenter un léger écart avec la position qu'aurait la raie caractéristique d'un alcool à chaîne ouverte $\text{— C}=\text{C} \text{— CHOH} \text{— CH}^3$; cette différence traduit vraisemblablement l'effet du cycle.

Cyclopentényl 1-méthyl-carbinol :

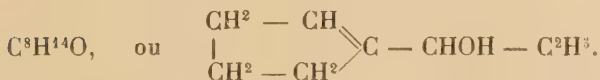


Il en a été préparé 72 g. à partir de 70 g. d'aldéhyde, Constantes :

$$\text{E}_{749} = 1650\text{--}1660; \text{ E}_{10} = 670\text{--}680; d_4^{24} = 0,939; n_D^{24} = 1,4710; \\ \text{R. M. calculée} = 33,34; \text{ R. M. théorique} = 33,38.$$

Analyse. — Subst. 0,2830; H_2O , 0,2767; CO_2 , 0,7705. Soit trouvé o/o : H, 10,84; C, 74,25. Théorie pour $\text{C}^7\text{H}^{12}\text{O}$: H, 10,71; C, 75,00.

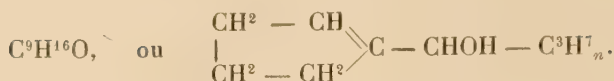
Cyclopentényl-1-éthylcarbinol :



70 g. d'aldéhyde ont donné naissance à 77 g. de cet alcool, soit un rendement de 85 o/o. Constantes :

$$\text{E}_{749} = 1790\text{--}1800; \text{ E}_{10} = 780\text{--}790; d_4^{19} = 0,932; n_D^{19} = 1,4750; \\ \text{R. M. calculée} = 38,05; \text{ R. M. théorique}, 38,00.$$

Analyse. — Subst. 0,5385; H_2O , 0,5401; CO_2 , 1,5012. Soit trouvé o/o : H, 11,14; C, 76,06. Théorie pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}$: H, 11,11; C, 76,19.

Cyclopentényl-1-n-propylcarbinol :

87 g. de cet alcool ont été préparés à partir de 70 g. d'aldéhyde. Constantes :

$$\text{E}_{760} = 197^0 - 198^0; \quad \text{E}_{40} = 92^0 - 94^0; \quad d_4^{20,5} = 0,920; \quad n_D^{20,5} = 1,4710;$$

R. M. calculée = 42,55; R. M. théorique = 42,62.

Analyse. — Subst. 0,3420; H₂O, 0,3573; CO₂, recueilli 0,9671. Soit trouvé o/o : H, 11,60; C, 77,12. Théorie pour C⁹H¹⁶O : H, 11,42; C, 77,14.

Les cyclopentényl-1-alcoyléthylènes. — Les alcools précédents ont été soumis à la déshydratation catalytique, avec l'intention de préparer les carbures érythréniqes :



ou R représente H, CH³, C²H⁵.

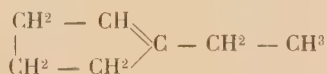
La formule plane des alcools ne permet la déshydratation que dans un sens. On pouvait espérer obtenir des carbures purs. En fait, comme il est exposé plus loin, l'effet Raman a montré que l'échantillon correspondant au premier terme était relativement pur et ne contenait guère que 1/100^e de produits étrangers, dont il a d'ailleurs permis de préciser la nature; pour les deux termes suivants, la teneur en impuretés est un peu plus élevée.

L'opération a consisté à faire passer environ 30 g. d'alcool dans un tube rempli d'alumine déposé sur support de pierre ponce et porté à une température d'environ 320°. Le fractionnement du liquide, recueilli à sa sortie du tube, permet de récupérer de 2 à 3 g. d'alcool inaltéré et environ 20 g. de carbure brut, ce qui représente un rendement de déshydratation de 80 o/o : il se fait très peu de goudrons.

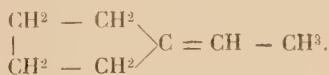
La nature érythrénique des carbures obtenus résulte directement de la forte exaltation, de l'ordre de 1,3, que présente leur réfraction moléculaire. Elle est confirmée par l'examen des clichés d'effet Raman, obtenus avec ces composés. Cette étude a été faite par Bourguel pour les trois carbures. Elle a révélé pour chacun d'eux d'une part deux raies très fortes caractéristiques des liaisons conjuguées et d'autre part des raies d'impuretés, minimales pour le premier carbure, plus accentuées pour les deux suivants. Voici les résultats numériques, exprimés en fréquence Raman, pour le vinylcyclopentène-1 :

Raies caractéristiques des liaisons conjuguées, très intenses : $\Delta\nu = 1\,583,5\text{ cm}^{-1}$ et $\Delta\nu = 1\,638\text{ cm}^{-1}$.

Raies d'impuretés très faibles $\Delta\nu = 1\,657\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu = 1\,675\text{ cm}^{-1}$. Si l'on remarque que la raie parasite 1 657 se retrouve dans le spectre du cyclohexène ⁽¹⁾, tandis que la raie 1 675 appartient à celui du triméthyléthylène, on peut conclure que les impuretés ne sont pas autre chose que l'éthylcyclopentène :

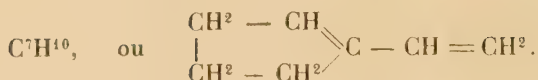


et l'éthylidène cyclopentane :



L'intensité des raies Raman permet d'affirmer que la proportion de ces composés dans le vinylcyclopentène ne dépasse pas le 1/100°. Ces deux carbures proviendraient de la semi-hydrogénation du vinylcyclopentène.

(1) BOURGUEL, Mlle GRÉDY, PIAUX, *C. R. Ac. Sc.*, 195 (1932), p. 129.

Vinylcyclopentène-1 :

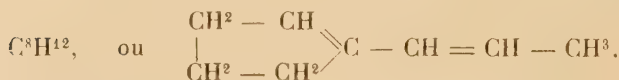
Après plusieurs tours de distillation, la fraction de cœur passe à 114°-115° sous 754 mm. Comme je viens de l'exposer, elle n'est pure qu'au 1/100^e et je viens de préciser la nature des impuretés. Constantes :

$$d_4^{18} = 0,824; \quad n_D^{18} = 1,4870;$$

$$\text{R. M. trouvée} = 32,78; \quad \text{R. M. théorique} = 31,39;$$

$$\text{Exaltation} = 1,39.$$

Analys. — Subst : 0,3996 ; H²O : 0,3908 ; CO² : 1,3998. Trouvé o/o : H, 10,86 ; C 88,71. Théorie pour C⁷H¹⁰ : H, 10,64 ; C, 89,35.

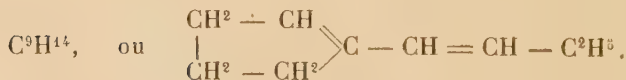
Propénycyclopentène 1 :

Constantes :

$$E_{754} = 142^0.144^0; \quad d_4^{21} = 0,835; \quad n_D^{21} = 1,4865;$$

$$\text{R. M. calculée} = 37,18; \quad \text{R. M. théorique} = 36,01;$$

$$\text{Exaltation} = 1,17.$$

Cyclopentényl 1-éthyléthylène :

Constantes :

$$E_{14} = 59^0.62^0; \quad d_4^{19} = 0,833; \quad n_D^{19} = 1,4850;$$

$$\text{R. M. calculée} = 41,97; \quad \text{R. M. théorique} = 40,62;$$

$$\text{Exaltation} = 1,35.$$

DÉCOMPOSITION SUR CUIVRE

Les produits isolés résultent de la superposition de l'effet de température et de l'action catalytique du métal. A la première cause se rattachent les composés suivants :

de l'aldéhyde adipique en très faible quantité, mélangée au divinylglycol récupéré,

de l'aldéhyde cyclopenténylformique et de l'eau,

de l'acroléine et de l'aldéhyde propionique.

Le catalyseur lui-même provoque la formation :

du dipropionyle,

de l' α méthylcyclopentanedione ortho,

de la propioïne.

Le rendement en dipropionyle dépend assez peu de la température par contre celui en dicétone cyclique varie beaucoup avec ce facteur. Voici quelques bilans de réaction :

1° 100 g. de divinylglycol, *traités à 320°*, avec un débit horaire de 20 g. donnent naissance à :

1 g. 2 de solide fondant à 104°5, méthylcyclopentanedione,

20 g. $E_{760} = 50^0\text{--}52^0$, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHO} + \text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHO}$,

10 g. $E_{760} \neq 100^0$, H^2O ,

20 g. $E_{10} \text{ mm.} = 28^0\text{--}35^0$, $\text{C}^2\text{H}^5\text{COCOC}^2\text{H}^5$,

15 g. $E_{10} \text{ mm.} = 45^0\text{--}50^0$, aldéhyde cyclopenténylformique,

1 g. $E_{10} \text{ mm.} = 57^0\text{--}59^0$, $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CHOH} - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$,

20 g. $E_{10} \text{ mm.} = 97^0\text{--}102^0$, divinylglycol récupéré.

Ajoutons à cela quelques grammes de fractions intermédiaires et de goudrons demeurés dans le tube à catalyse ou dans les queues de distillation.

2° 100 g. de glycol, avec le même débit horaire, mais *décomposés à 280°* donnent :

18 g. de solide F = 104°5, méthylcyclopentanedione,

12 g. $E_{760} = 50^0\text{--}52^0$, $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHO} + \text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHO}$,

8 g. $E_{760} \neq 100^0$, H^2O ,

16 g. $E_{10} = 28^0\text{--}35^0$, $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$,

12 g. $E_{10} = 45^0\text{--}50^0$, aldéhyde cyclopenténylformique,

9 g. $E_{10} = 57^0\text{--}59^0$, $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CHOH} - \text{C}^2\text{H}^5$,

15 g. $E_{10} = 97^0\text{--}102^0$, $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CH} = \text{CH}^2$.

Le reste étant constitué par des goudrons et des fractions intermédiaires.

Parmi ces différents produits isolés, la propioïne était bien connue. Par contre, on n'avait jamais donné les constantes du dipropionyle et il semble bien qu'on en n'avait jamais préparé que des quantités assez minimes, permettant seulement de le caractériser par ses composés cristallisés. Quant à la méthylcyclopentanedione 1.2, sa synthèse n'avait pas encore été réalisée.

Propioïne : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CHOH} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$.

C'est un liquide incolore pour lequel j'ai trouvé les constantes :

$\text{Eb.} = 57^0.78^0$ sous 10 mm.; $d_4^{21} = 0,956$; $n_D^{21} = 1,4340$.

(Bouveault donne $d_4^0 = 0,968$).

R. M. mesurée = 31,59; R. M. théorique = 31,44

Analyse. — Subst. 0,4258; CO^2 : 0,9691; H^2O : 0,3895. Soit, trouvé o/o : C, 62,07; H, 10,16. Théorie o/o : C, 62,07; H, 10,34.

L'action de la phénylhydrazine confirme la constitution. Par ébullition prolongée de ce corps avec une solution alcoolique de phénylhydrazine, on observe un dégagement d'ammoniac et, après refroidissement, la cristallisation d'une osazone; le liquide présente alors les réactions de l'aniline (coloration violette avec l'eau de Javel). Cette osazone recristallisée dans l'alcool se présente sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 161^0 . Elle est identique à celle du dipropionyle et le point de fusion du mélange ne présente pas d'abaissement.

Dipropionyle : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$.

On vient de voir que cette dicétone peut être préparée avec un rendement de 25 o/o, en faisant passer du divinylglycol

sur du cuivre réduit, à une température comprise entre 300° et 320°. C'est assurément la meilleure préparation connue. Le dipropionyle est un liquide jaune à odeur forte et piquante. Il est entraînable à la vapeur d'eau et bout à :

130° sous 760 mm.; 49° sous 30 mm ; 32° sous 10 mm.

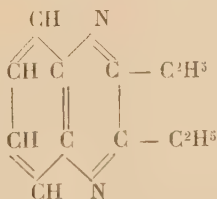
Il cristallise par refroidissement et fond vers -10° . Les constantes suivantes ont été prises sur un échantillon soigneusement rectifié et purifié par cristallisation et essorage des cristaux :

$$d_4^{21} = 0,941; \quad n_D^{21} = 1,4130;$$

R. M. mesurée = 30,19; R. M. théorique = 30 10.

Analyse. — Subst. 0,2640; CO₂, 0,6110; H₂O, 0,2120. Trouvé o/o : C, 63,11; H, 8,92. Théorie o/o : C, 63,16; H, 8,77.

J'ai retrouvé pour ce corps des dérivés cristallisés déjà connus : la dioxime, solide blanc, qui après cristallisation dans l'eau fond à 185°; l'osazone, aiguilles jaunes qui, recristallisées dans l'alcool, fondent à 161°. J'ai fait en outre la semicarbazone, poudre blanche très peu soluble dans les solvants habituels et fondant vers 270°, avec décomposition partielle. Le dipropionyle, par agitation avec une solution aqueuse de chlorhydrate d'orthophénylènediamine et de carbonate de sodium, conduit à la diéthylquinoxaline :



Recristallisée dans l'alcool méthylique aqueux, celle-ci a l'aspect de petites aiguilles d'un blanc jaunâtre et fond à 50°5.

Enfin, l'oxydation à froid par l'eau oxygénée à 100 volumes, transforme le dipropionyle en acide propionique et ceci avec un excellent rendement.

10 g. de dicétone, additionnés de 1 fois 1/2 la quantité théorique de H_2O_2 à 100 volumes, se trouvent instantanément décolorés. L'excès de H_2O_2 est détruit par le bioxyde de manganèse pulvérulent, puis on extrait à l'éther. Le solvant est séché, distillé, on obtient ainsi 7 g. d'acide propionique passant à 47° sous 12 mm. L'identité de cet acide a été précisée par un dosage de métal sur son sel d'argent. Pour cela, l'acide, neutralisé exactement par NaOH est précipité par une solution de nitrate d'argent. Le précipité séché brunit assez vite à la lumière.

Subst. 0,2154, dissous dans NO^3H ; KCNs à 0,103 N : 11 cm^3 5; Ag 0/0 : 59,42. Théorie, 59,66.

α -Méthylcyclopentanedione ortho, $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^2$.

J'ai isolé ce produit sous forme d'un solide blanc, sublimable, fondant à 104^{05} .

Il s'est révélé identique à un composé que MM. Dupont et Lussaud venaient d'extraire des goudrons solubles du bois de pin maritime ⁽¹⁾ et à qui ils avaient attribué la constitution d'une α dicétone avec cycle en C^6 . M. Dupont ayant eu l'amabilité de m'en faire parvenir un échantillon, j'ai vérifié l'identité avec mon produit par des points de fusion de mélanges sur le corps lui-même et l'osazone qui en dérive, et j'ai adopté la formule qu'il avait proposée ⁽²⁾.

Un peu plus tard, Riley et ses collaborateurs ⁽³⁾, publièrent une méthode de préparation des α dicétones, basée sur l'oxydation des monocétones par l'anhydride sélénieux. Ce

⁽¹⁾ DUPONT et LUSSAUD, *Ann. Comb. Liq.*, 3 (1929), p. 467.

⁽²⁾ URION, *C. R. Ac. Sc.*, 192 (1931), p. 1662.

⁽³⁾ RILEY, MORLEY, FRIEND, *J. Chem. Soc. London* (1932), p. 1875.

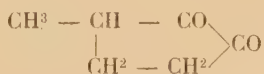
procédé appliqué à la cyclohexanone leur avait donné une cyclohexanedione ortho :

$E_{25} = 96^{\circ}\text{--}97^{\circ}$; dioxime : $F = 185^{\circ}\text{--}190^{\circ}$ (avec décomposition);
osazone : $F = 152^{\circ}$; phényluréthane : $F = 121^{\circ}$

qui, manifestement était différente du produit que j'avais publié sous ce nom.

J'ai repris leur préparation, ce qui m'a conduit au même composé, à forte odeur de phénol : $E_{44} = 80^{\circ}\text{--}82^{\circ}$, que j'ai réussi à faire cristalliser : $F = 38^{\circ}\text{--}40^{\circ}$, et pour lequel j'ai retrouvé la bisphénylhydrazone signalée, fondant à 152° ; j'ai fait en outre une quinoxaline qui, recristallisée de sa solution dans le toluène fond à 91° .

Quant au solide, $F = 104^{\circ}5$ extrait du goudron de bois par M. Dupont et que j'ai obtenu ensuite par voie synthétique, il s'identifie avec la méthyl-3 cyclopentanedione 1.2.



ou sa forme éolique.

Cette dicétone avait déjà été signalée dans les produits de distillation du bois et avait fait l'objet de plusieurs publications, mais dans des revues très peu répandues ⁽¹⁾.

La déshydrogénation du divinylglycol sur cuivre permet de la préparer avec un rendement de 20 o/o par rapport au glycol lorsqu'on opère à une température voisine de 280° .

Le liquide, issu du tube à catalyse, l'abandonne cristallisée par simple refroidissement. Après purification, c'est un solide blanc, à saveur très sucrée et arrière-goût amer; présentant toujours une odeur prononcée de caramel. Il est très

⁽¹⁾ MEYERFELD, *Chem. Ztg.*, 36 (1912), p. 549; Ferdinand RÜHL, *Diss.* (Braunschweig 1925). C. A. ROJAN u. F. RÜHL, *Arch. der Pharm. u. Ber. der Pharm. Gesells.*, 264 211.

soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, fort peu dans l'éther de pétrole.

On le purifie facilement par dissolution dans l'éther suivie d'une précipitation obtenue en ajoutant deux volumes d'éther de pétrole. Il fond alors à $104^{\circ}5$.

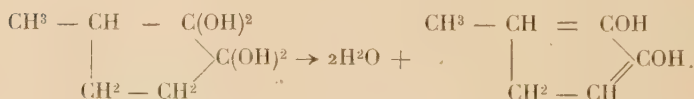
Par cristallisation dans l'eau, on obtient un hydrate qui a l'aspect de tables transparentes. Chauffé rapidement, cet hydrate fond à 78° - 79° , il subit en même temps une perte d'eau et se resolidifie en petites aiguilles blanches, opaques, qui ne fondent plus qu'à $104^{\circ}5$.

Cette déshydratation s'observe également dès la température ordinaire lorsqu'on abandonne l'hydrate à l'air : au bout de quelques heures, sur les cristaux transparents apparaissent de petits points blancs, qui, examinés au microscope, se révèlent formées de houppes de petites aiguilles opaques, anhydres.

5 g. 7 d'hydrate portés à l'étuve à 80° - 90° pendant une heure perdent leur eau et donnent naissance à 5 g. de cristaux anhydres, il y a en même temps une légère sublimation. Ceci correspond à une teneur en eau :



L'hydrate a donc pour formule $C^6H^8O^2, 2H^2O$. On pourrait admettre que la déshydratation se fait suivant le schéma :



Le corps F = $104^{\circ}5$ correspondrait alors à la forme diénolique.

Il se sublime sans fondre à 97° sous 10 mm. Aussi, lors de sa préparation, la partie dissoute qui échappe à l'essorage à froid distille en même temps que le divinylglycol récu-

péré, on peut la faire cristalliser par refroidissement et on l'extrait par un nouvel essorage.

Analyse. — Subst. 0,1998 ; H²O, 0,1296 ; CO², 0,4709 ; H 0/0, 7,20 ; C 0/0, 64,26. Théorie pour C⁶H⁸O² : H 0/0, 7,14 ; C 0/0, 64,28.

Cryoscopie acétique. — Corps utilisé : 0,2130 ; acide acétique : 24,5 ; $\Delta t = 16^{\circ}55 - 16^{\circ}24 = 0^{\circ}31$; M. calculé, 109. Théorie, 112.

Cette dicétone cyclique précipite à froid le nitrate d'argent ammoniacal et à chaud la liqueur de Fehling, elle ne précipite pas l'acétate de plomb.

Elle se dissout sans altération dans l'acide sulfurique à 66°. Cette solution, étendue d'eau avec précaution pour éviter un échauffement trop brutal, peut être ensuite extraite à l'éther : la dicétone est récupérée quantitativement.

En vue de préciser sa constitution, j'ai essayé de l'oxyder :

1° MnO⁴K alcalin la transforme en acide oxalique et gaz carbonique ;

2° CrO⁴K² + SO⁴H² ou CrO³ + CH³CO²H la brûlent totalement en gaz carbonique ;

3° H²O² même à 100 volumes, prise seule, est sans action. En particulier, on peut dissoudre la méthylcyclopentanedione dans l'eau oxygénée à 100 volumes tiède et obtenir par refroidissement une magnifique cristallisation de la dicétone sous forme de petites aiguilles. Si l'on ajoute du sulfate ferreux, l'oxydation est énergique et donne du gaz carbonique uniquement.

Les essais de déshydrogénation n'ont pas été plus fructueux :

1° Par distillation sur la poudre de zinc, on obtient en faible quantité des liquides à odeur pyrogénée et une sublimation de la dicétone traitée ;

2° La fusion avec de la fleur de soufre la laisse inaltérée ;

3° Enfin la méthylcyclopentanedione en vapeurs, entraînée par un courant de gaz carbonique sur du nickel réduit,

chauffé à 300°, est récupérée avec un rendement quantitatif à la sortie du tube à catalyse.

J'ai ensuite essayé d'en provoquer la réduction par divers procédés :

1° Par l'hydrogène gazeux, en présence de platine ou de palladium, le composé refuse de s'hydrogéner. J'ai utilisé successivement le noir de platine préparé par la méthode de Vavon, le platine d'Adam, le palladium colloïdal, déposé sur amidon ou sur charbon actif.

2° Enfin, en la chauffant pendant 4 heures au réfrigérant ascendant avec de l'acide iodhydrique fumant et du phosphore rouge, la dicétone s'est transformée en produits iodés. Pour pousser davantage la réduction, j'ai cherché à la poursuivre en tube scellé à 180°-185°, l'expérience s'est toujours terminée par une explosion.

Dans un certain nombre d'autres réactions, ce corps se comporte tantôt comme une α dicétone, tantôt comme un composé oxhydrilé ce qui conduit à penser qu'en solution, tout au moins, il y a équilibre entre les deux formes tautomères :



Voici quelques composés cristallisés dérivant de la forme cétonique :

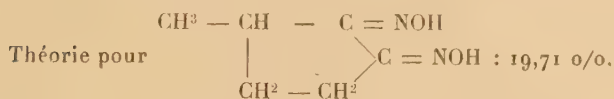
1° L'ébullition avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et du carbonate de sodium en solution aqueuse conduit à une dioxime qui, recristallisée dans l'eau, est un solide blanc fondant à 148°-149°, mais en se décomposant.

De nouvelles cristallisations dans l'alcool absolu élèvent le point de fusion jusque vers 175°, mais la fusion reste toujours accompagnée de décomposition.

Meyerfeld avait donné : $F_{\text{eau}} = 145^\circ\text{-}146^\circ$ (avec décomposition). Pour Rojan et Rühl : $F_{\text{alcool absolu}} = 173^\circ\text{-}174^\circ$.

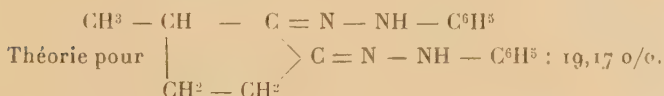
Cette dioxime fournit avec les sels de nickel en milieu très légèrement ammoniacal un précipité rouge-groseille, soluble dans l'ammoniaque en excès.

Dosage d'azote. — Subst. 0,1755 ; 29 cm³ 5 d'azote mesurés à 13° sous 762 mm de mercure, soit une teneur de 19,92 o/o.



2° Par chauffage avec une solution alcoolique de phénylhydrazine il y a formation d'une bishydrazone ; celle-ci après cristallisation dans l'alcool, a l'aspect d'un feutrage de petites aiguilles jaunes fondant à 143° (Rojan et Rühl ont donné F = 138°-139°).

Dosage d'azote. — Subst. 0 g 1806 ; 30 cm³ d'azote mesurés à 14° sous 756 mm. de pression, soit une teneur de 19,44.

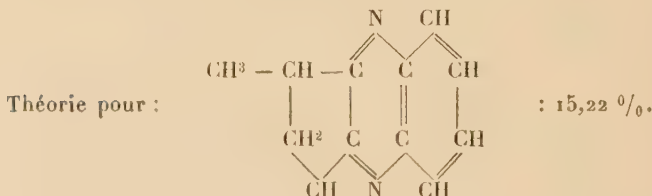


3° La semicarbazide donne lentement une semicarbazone solide remarquable par son insolubilité dans les solvants habituels : eau, alcools méthylique ou éthylique ; benzine, éther, ligroïne, chloroforme, acétone... Par lavage à l'alcool méthylique les cristaux blanchissent, en même temps, le solvant évaporé abandonne une gomme. Les lavages sont continués jusqu'à ce que le solvant évaporé ne laisse plus de résidu. Il reste alors un solide blanc formé de petits cristaux qui rétablissent parfaitement la lumière entre nicols croisés et fondent vers 280° au bloc Maquenne.

4° La position en α des deux fonctions cétones, résulte de la formation d'une quinoxaline par ébullition avec le chlorhydrate d'orthophénylènediamine et le carbonate de sodium en solution aqueuse, la condensation ne se produisant d'ail-

leurs pas si on remplace le carbonate par de l'acétate. Cette quinoxaline est très soluble dans les alcools méthylique et éthylique, le chloroforme, la benzine, après recristallisation dans un mélange eau-alcool méthylique, elle fond à 73°-73°5.

Dosage d'azote. — Subst. 0 g. 1860 ; 25 cm³ 1 d'azote mesurés à 16° sous 750 mm. de pression, soit 15,52 o/o.



Les propriétés qui suivent se rattachent au contraire à la forme érolique :

La solution aqueuse colore en violet-rouge le chlorure ferrique : dans les mêmes conditions de concentration et de température, la coloration a la même intensité avec une solution faite il y a quelques minutes, une heure ou un jour ; et même en projetant une parcelle de solide dans une solution de chlorure ferrique, elle se colore instantanément, ce qui semblerait indiquer que le solide F = 104°5 représente la forme érolique pure, en admettant toutefois qu'à l'état solide, on est en présence d'une forme unique.

L'acidité est faible : la solution aqueuse est sans action sur le tournesol, le virage à la phtaléine est peu net et ne permet pas un dosage alcalimétrique. On peut cependant en faire un dérivé sodé ; le sodium est au préalable pulvérisé sous du xylène. On décante et remplace le xylène par de l'éther anhydre. L'addition d'érol provoque un dégagement d'hydrogène et la précipitation d'un composé sodé insoluble dans l'éther. Par dosage de sodium, on a trouvé les teneurs : Na 0/o, 12,05 et 11,98, ce qui correspond très exactement à C⁶H⁶O²Na², 2C⁶H⁶O² dans lequel il y aurait 12,10 o/o Na.

En remplaçant dans l'expérience précédente l'éther ordi-

naire par l'oxyde de butyle, on peut opérer à l'ébullition de ce dernier solvant vers 130° , on observe encore un dégagement d'hydrogène et la précipitation d'un dérivé sodé. Par dosage de sodium, on détermine les teneurs : Na, 6,35 et 6,21 o/o. Ce serait donc un dérivé monosodé $C^6H^7O^2Na$, $2C^6H^8O^2$ pour lequel on devrait avoir 6,42 o/o Na.

Si on agite la solution étherée avec une solution aqueuse de potasse à 10 o/o, elle passe totalement, à l'état de sel, dans la phase aqueuse. Après acidulation, on peut de nouveau l'extraire à l'éther avec un rendement quantitatif.

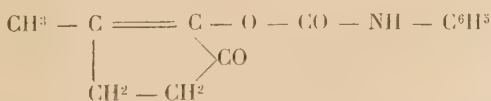
L'action de l'isocyanate de phényle précise l'existence d'un groupement oxhydrile dans la molécule. La dicétone est mise en suspension dans une solution d'isocyanate de phényle dans l'éther de pétrole, le tout est abandonné en tube scellé, pendant un mois : il y apparaît un solide cristallisé. Les cristaux ainsi obtenus fondent bruts de 130° à 150° puis se décomposent, donnant naissance à de la diphenylurée qui fond ensuite à 235° . En dissolvant le produit brut dans l'alcool froid, qu'on laisse ensuite évaporer lentement dans un large cristalliseur, on obtient deux sortes de cristaux qu'on trie facilement à la pince. Les uns sont de petites aiguilles de diphenylurée, les autres, gros cristaux en forme de losange, représentent la phényluréthane, qui après recristallisation dans l'alcool fond à 137° - 138° .

Dosages d'azote. — Subst 0 g. 5304 ; N à 21° sous 763 mm : 23-cm^3 8 soit 6,17 o/o.

0 g. 5986 ; N à 21° sous 763 mm. : 32 cm^3 4 soit 6,16 o/o.

0 g. 5560 ; N à 23° sous 760 mm. : 30 cm^3 2 soit 6,12 o/o.

Pour la monophényluréthane :



il faudrait 6,06 o/o N alors que la teneur en azote de la bisphényluréthane serait 8,00 o/o. L'uréthane obtenue est donc un dérivé mono.

J'ai cherché ensuite à obtenir la diuréthane, correspondant au diénol ; pour cela, j'ai porté à l'ébullition ce composé avec l'isocyanate de phényle sans autre solvant ($E = 166^\circ$) ; là encore, je n'ai obtenu que la monouréthane fondant à 138° . Peut-on invoquer l'empêchement stérique pour excuser l'échec de cette tentative de préparation du dérivé disubstitué ?

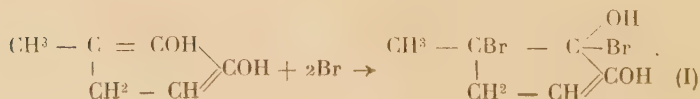
En vue de préparer les éthers halogénés de la forme énolique, j'ai utilisé l'action des halogénures de phosphore. La méthylcyclopentanedione se dissout dans le trichlorure ou le tribromure à l'ébullition sans qu'il se produise d'attaque. Après destruction par l'eau et extraction à l'éther, elle est récupérée quantitativement.

Le pentachlorure de phosphore agit de façon toute différente ; le mélange des deux solides s'accompagne d'une vive effervescence, que l'on peut d'ailleurs modérer en diluant dans du chloroforme, la masse se liquéfie. Lavée à l'eau, elle se réduit à une huile très visqueuse qui s'est refusée à cristalliser et qui s'est décomposée lorsqu'on a essayé de la soumettre à la distillation même sous un vide poussé (2 mm. de mercure)... Cette huile est vraisemblablement constituée par des éthers phosphoriques de la forme énolique.

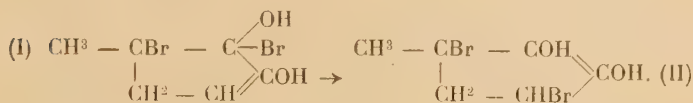
L'action du brome démontre également l'existence de cette forme énolique :

La méthylcyclopentanedione fixe en effet deux atomes de brome par molécule à la façon d'un composé éthylénique et donne naissance à un dibromure cristallisé $C^6H^8O^2Br^2$, très stable et fondant à 153° - 154° .

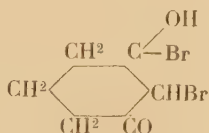
La bromuration se ferait en deux phases. Dans la première il y aurait fixation de brome avec formation d'un dibromure liquide (I), stable à basse température seulement :



Puis ce dibromure liquide (I) se transposerait en un dibromure solide (II) stable à chaud, comme le ferait un composé érythrénique :

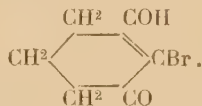


Cette dernière formule représenterait alors le dibromure solide F = 153°-154°. Le schéma proposé à le mérite d'être tout à fait analogue à ce que l'on connaît pour la bromuration de l'isomère : la dihydrosoréscine. D'après Merling ⁽¹⁾, si on ajoute du brome à une solution chloroformique d'hydrosoréscine, il se sépare un dibromure solide correspondant à la formule :



Le groupement $\begin{array}{c} \nearrow \text{OH} \\ \text{C} \\ \searrow \text{Br} \end{array}$ étant peu stable, la molécule va

subir un réarrangement consistant en la perte spontanée d'acide HBr et passage au monobromure solide :



qui représente le résultat final de la bromuration. Pour notre dicétone la seconde phase se traduira non pas par un enlèvement d'acide bromhydrique mais par la migration α d'un atome de brome, favorisée par la structure érythrénique.

⁽¹⁾ MERLING, *Ann. chem.*, 278 (1893), p. 42.

On peut d'ailleurs mettre en évidence la formation intermédiaire du dibromure liquide (I) de la façon suivante : une solution chlôroformique de 12 g. de méthylcyclopentanedione, bien refroidie, décolore 5,4 cm³ de brome (ce qui correspond à peu près à 2 atomes de brome par molécule).

Il ne se dégage sensiblement pas d'acide bromhydrique. Le ballon étant refroidi dans le chlorure de méthyle, le solvant est évaporé dans un très bon vide. Il reste le dibromure liquide (I) dans le ballon. On peut le conserver pendant un jour, à cette température, même en présence de germes du dibromure solide (II). Lorsqu'on laisse réchauffer à 20°-30°, la cristallisation gagne peu à peu, elle est accompagnée d'un dégagement d'acide bromhydrique et les cristaux restent imprégnés d'une huile visqueuse. Si on abandonne le tout, ils noircissent au bout de quelques heures et se décomposent. Par contre, en les essorant sur assiette poreuse, on les sépare des huiles ; une cristallisation dans l'alcool méthylique aqueux ou l'acide acétique aqueux les donne propres, fondant sans décomposition à 153°-154°. On obtient ainsi 15 g. de cristaux parfaitement stables et pouvant se conserver pendant des mois. Le rendement total de l'opération n'atteint que 52 o/o ce qui est dû à la formation d'huiles lors de la transposition.

La formule brute C⁶H⁸O²Br² a été vérifiée par dosage de brome et cryoscopie :

Dosage à la chaux. — Subst. 0,4738 ; 50 cm³ NO³Ag à N/10 ; 15,05 cm³ KCNS titre 0,101 N, soit 58,75 o/o Br. Théorie 58,82 o/o.

Cryoscopie acétique. — Subst. 0,3700 ; acide acétique, 21 g. ; Δt = 0°26 ; soit M calculé : 264 ; M. théorique : 272.

Ce bromure colore en violet les solutions de chlorure ferrique.

Il rougit les solutions de tournesol : son acidité est plus grande que celle de la dicétone initiale. Bien qu'insoluble dans l'eau, il se dissout rapidement dans une solution alcal-

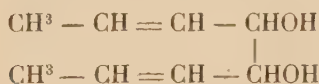
line même très étendue et ne peut être extrait de cette solution par l'éther, qu'après acidulation. Les essais de titrage du bromure en solution alcoolique, par la baryte en présence de phtaléine n'ont cependant pas donné de bons résultats : il se produit une légère altération, le liquide brunit, ce qui rend le virage très délicat à saisir.

Une solution alcoolique de ce bromure, additionnée de phénylhydrazine abandonne des aiguilles de bromhydrate de phénylhydrazine (F. = 204°) solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther. Le liquide s'épaissit, prend une teinte brun rougeâtre, mais il ne m'a pas été possible d'en extraire des composés définis.

Enfin l'attaque du bromure par de la poudre de zinc et l'alcool permet de remonter à la méthylcyclopentanedione : 6 g. de bromure sont chauffés avec 20 g. de zinc en poudre et 200 cm³ d'alcool absolu, au réfrigérant ascendant pendant 4 heures. Après filtration, l'alcool est chassé dans le vide, puis le résidu, étendu d'eau, est extrait à l'éther. L'évaporation de l'éther fournit 1 g. 1 de dicétone (F. = 104°5), soit un rendement de 45 o/o.

Cette propriété contribue donc à justifier la formule attribuée au dibromure.

Dipropénylglycol.



Préparation. — Le dipropénylglycol utilisé a été préparé suivant les indications de Charon ⁽¹⁾. Dans un ballon de 2 litres rempli d'une solution de sulfate de cuivre à 2 o/o, on plonge 120 g. de rubans de zinc (dimensions utilisées :

(¹) CHARON, *Ann. Chim. et Phys.* [7], 17, (1899), p. 217.

3 mm. de largeur, $1/50^e$ de mm. d'épaisseur). Après décoloration de la solution, le couple est lavé avec précaution, puis on verse là-dessus 120 g. d'aldéhyde crotonique et 1200 g. d'eau. L'ensemble est soigneusement refroidi dans un bon mélange réfrigérant; on y ajoute 200 g. d'acide acétique cristallisable, par petites portions. Le lendemain, toute odeur d'aldéhyde crotonique ayant disparu, on essore la masse et on épuise le filtrat 5 ou 6 fois à l'éther. Par distillation de la solution éthérée, on retire le glycol passant à 103^0 sous 3 mm.

En opérant sur trois ballons, c'est-à-dire en traitant 360 g. d'aldéhyde crotonique, on prépare 220 g. de dipropénylglycol, le rendement est d'environ 60 o/o.

DÉCOMPOSITION SUR ALUMINE

50 g. de glycol ont été traités à 320^0 . Après plusieurs tours de fractionnement, le liquide recueilli se partage ainsi qu'il suit :

- A) 6 g. $E_{760} = 90^0-105^0$ aldéhyde crotonique et eau ;
- B) 18 g. $E_{12} = 64^0-72^0$ aldéhydes diméthylcyclopenténylformiques ;
- C) 5 g. $E_{12} = 80^0-82^0$ dimère de l'aldéhyde crotonique ;
 8 g. $E_3 = 97^0-102^0$ dipropénylglycol.

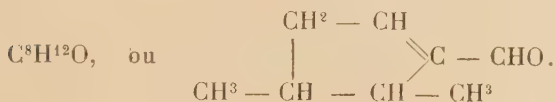
Je néglige ici les fractions intermédiaires et quelques goudrons de queue.

La portion A desséchée, passe, lors d'une nouvelle distillation, de 100^0 à 102^0 , ses constantes l'identifient avec l'aldéhyde crotonique.

La fraction C distille bien au point prévu pour le dimère de l'aldéhyde crotonique; elle colore, d'autre part, le réactif de Schiff en violet. Agitée avec une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium, elle

donne une semicarbazone solide, blanche, fondant après recristallisation à 191° - 194° au bloc Maquenne (Delépine donne 191° - 192° pour ce même composé).

Aldéhydes diméthyl-2.3-cyclopenténylformiques-1 :



La même formule plane représente deux isomères : l'un cis, l'autre trans, pour lesquels les deux groupes CH^3 sont du même côté ou de part et d'autre du plan du cycle.

La fraction isolée, $E_{12} = 64^{\circ}$ - 72° , contient le mélange de ces deux isomères : malgré plusieurs tours de distillation, il est impossible de la faire bouillir à point fixe, l'ébullition s'étale toujours sur 6 à 8 degrés.

L'une de ces aldéhydes, ou peut-être même le mélange des deux a déjà été obtenu par Hibbert et Read (¹), par réduction électrolytique en milieu fortement sulfurique de l'aldéhyde crotonique. Ils ont publié une semi-carbazone fondant à 185° - 187° .

J'ai retrouvé cette semicarbazone : le mélange précédent, agité avec une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide et de carbonate de sodium, donne une huile visqueuse contenant en suspension une faible quantité de cristaux. Par essorage et cristallisation dans l'eau bouillante, j'ai retiré une semi-carbazone propre fondant à 185° - 186° au bloc Maquenne.

Ces aldéhydes colorent en violet intense le réactif de Schiff, réduisent le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling. Pour en analyser le mélange, je les ai transformées en acides, en oxydant le tout par le nitrate d'argent en milieu

(¹) HIBBERT et READ, *J. Am. chem. Soc.*, 46 (1924), p. 997.

sodique suivant le procédé dû à Délépine et Bonnet ⁽¹⁾. 18 g. d'aldéhydes ainsi oxydées m'ont conduit à un liquide incolore d'où j'ai extrait par distillation.

a) 1 g. environ d'acide butyrique, à odeur caractéristique bouillant à 48°-49° sous 3 mm. Il cristallise dans le jet du siphon à chlorure de méthyle et fond ensuite vers — 5°, — 6° (on donne, pour l'acide pur, $E_{760} = 163^{\circ}-164^{\circ}$, $F = -4^{\circ}$). Il provient sans doute de l'oxydation des traces de dibutyryle, impureté du mélange d'aldéhydes.

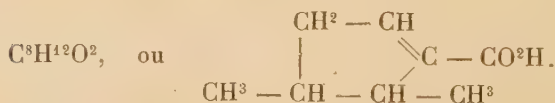
b) 10 g. d'un mélange d'acides diméthylcyclopenténylcarboxyliques cis et trans, à odeur d'acide gras, bouillant à 105°-107° sous 3 mm. Ce liquide a cristallisé spontanément, mais en partie seulement. Les cristaux, essorés, fondent à 42°.

J'ai supposé que ce solide représentait l'acide trans, précisément parce qu'il fond le plus haut. La partie liquide serait alors constituée par l'isomère cis contenant encore en dissolution du trans.

J'ai d'ailleurs vérifié que ce liquide correspondait bien à la formule $C^7H^{14}CO^2H$.

Dosage à la baryte. — Acide utilisé : 0,7700; 13 cm³ 4 de baryte, titre 0,391 N; poids moléculaire M calculé : 146; M théorique : 140.

Acide diméthylcyclopenténylcarboxylique trans :



La cristallisation partielle du mélange liquide précédent m'a donc permis d'extraire l'isomère trans pur. C'est un solide : $F = 42^{\circ}$. J'ai vérifié la formule brute $C^7H^{14}CO^2H$:

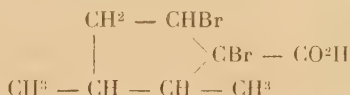
(1) DÉLÉPINE et BONNET, *Bull. Soc. chim.* [4], 5 (1909), p. 882.

1° *Dosage à la baryte.* — Acide employé : 0,4577; baryte à 0,398 N : 7 cm³ 9; poids moléculaire trouvé : 145; théorique : 140.

2° *Dosage du baryum contenu dans son sel.* — L'évaporation de la liqueur précédente fournit le sel de baryum. Celui-ci ne subit pas de perte de poids à l'étuve à 120°, il cristallise donc sans eau.

Sel sec utilisé : 0,5772; SO⁴Ba : 0,3200; soit Ba : 32,71 o/o; Ba théorique : 33,01 o/o.

Cet acide est fort peu soluble dans l'eau, mais il l'est facilement dans l'éther, l'alcool, le chloroforme. Sa solution chloroformique décolore le brome : il se fait un dibromure cristallisé qui, après purification par dissolution dans l'alcool méthylique aqueux fond à 160°-161° :



Dosage de brome. — Bromure : 0,3952; 50 cm³ NO³Ag, titre N/10; 23 cm³ 4, KCNS, titre N/10. Br trouvé o/o : 53,84; Br théorique : 53,33 o/o.

DÉCOMPOSITION SUR CUIVRE

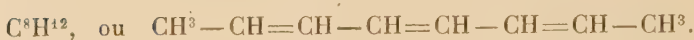
Une expérience réalisée sur 110 g. de glycol, à 280°, m'a permis, après quatre tours de fractionnement de répartir le liquide entre les fractions suivantes :

10 g. E ₇₆₀ = 90°-105°	aldéhyde crotonique et eau ;
25 g. E ₇₆₀ = 135°-148°	diméthylhexatriènes :
10 g. E ₁₀ = 57°- 60°	dibutyryle ;
8 g. E ₁₀ = 64°- 70°	aldéhydes diméthylcyclopenténylformiques ;
16 g. E ₁₀ = 106°-108°	α-éthyl-β-méthylcyclopentanedione-ortho.
12 g. E ₁₀ = 123° 125°	dipropénylglycol.

Il y a en outre de 12 à 15 g. de fractions intermédiaires ainsi que quelques goudrons, qui ont été négligés.

Les fractions correspondant aux aldéhydes crotonique d'une part et diméthylcyclopenténylformiques d'autre part, ont été identifiées comme dans le cas de la catalyse sur alumine, les autres ont fait l'objet des recherches suivantes :

Diméthyl-1.6-hexatriènes-1-3-5 :



Le liquide qui bout de 135° à 148° dans l'air est un mélange d'au moins deux carbures, dont on réalise une première séparation grossière en recueillant ce qui distille de 137° à 143° sous 764 mm. d'une part, et de 144° à 148° sous la même pression d'autre part.

Cette dernière fraction se prenant en masse spontanément, l'essorage des cristaux permet d'extraire un carbure pur.

1° *Carbure solide*. — Parce qu'il bout et fond plus haut que son isomère, je lui ai attribué la structure trans-trans-trans. Voici ses constantes, déterminées sur un échantillon purifié par essorage :

$$\begin{aligned} E_{764} &= 147^0\text{-}148^0; & E_{10} &= 43^0; & F &= 52^05; \\ d_4^{23} &= 0,7961; & n_D^{27} &= 1,5131 \text{ (pour le corps surfondu);} \\ R. M. &= 40,50; & R. M. \text{ théorique} &= 37,74. \end{aligned}$$

L'exaltation très forte (2,76) s'explique par la structure érythrénique du carbure, elle est un peu supérieure à la valeur (2,40) qu'on peut calculer à partir des constantes publiées pour l'hexatriène.

Analyse. — Corps brûlé : 0,2654; H²O, 0,2662; CO², 0,8556. Trouvé o/o : H, 11,14; C, 87,90. Théorie pour C⁸H¹² : H, 11,11; C, 88,88.

Il absorbe énergiquement le brome en donnant uniquement un hexabromure $C^8H^{12}Br^6$ solide, qui, recristallisé dans l'alcool méthylique, a l'aspect de petites aiguilles blanches, fondant à 122° .

Dosage de brome à la chaux. — Bromure : 0,2580 ; NO^3Ag ajouté 40 cm³, titre N/10 ; 14 cm³ 8 KCNS, titre 0,093 N ; Br trouvé 0/0 : 81,24 ; Br théorique pour $C^8H^{12}Br^6$: 81,63.

Fraîchement préparé, ce carbure se présente sous forme de paillettes blanches, onctueuses au toucher, à odeur forte.

Abandonnés à l'air, ces cristaux se transforment au bout de quelques jours en une résine de couleur ambrée, qui, observée au microscope polarisant, cesse de rétablir la lumière entre nicols croisés. Cette gomme conserve une consistance molle, elle demeure très élastique, c'est un véritable caoutchouc.

Ayant remarqué, sur une solution chloroformique, que la résinification se développait sur les parois du récipient au niveau de la surface libre du liquide, j'ai pensé qu'elle était due à une oxydation. Cette hypothèse s'est trouvée confirmée : d'une part, des cristaux placés en tubes scellés et dans le vide se conservent sans altération sensible, d'autre part, en atmosphère d'oxygène, ils passent rapidement à l'état de gomme en provoquant un vide partiel dans l'appareil. Fait curieux, la quantité d'oxygène absorbé est d'environ 46 g. pour une molécule-gramme de carbure, soit très sensiblement trois atomes d'oxygène. On pourrait admettre la formation spontanée d'un ozonide par fixation de ces trois atomes d'oxygène sur la double liaison centrale, puis coupure du composé en aldéhyde crotonique, qui subirait aussitôt la polymérisation.

La remarque suivante étaie cette interprétation : l'odeur de la gomme est toute différente de celle du carbure, elle rappelle celle des queues de distillation de l'aldéhyde

crotonique. D'ailleurs par agitation avec le réactif de Schiff, elle lui communique intensément la coloration bleue des aldéhydes éthyléniques ; d'autre part, elle ne présente pas de réaction acide au tournesol.

2° Carbure liquide. — Il constitue la majeure partie de la fraction distillant de 137° à 143° sous 764 mm. Je lui ai attribué la structure trans-cis-trans. Par distillation, il est impossible de le séparer totalement de son isomère, on ne peut donc pas l'obtenir pur.

Ses constantes : $d_4^{23,5} = 0,794$; $n_D^{23,5} = 1,4798$; donnent une réfraction moléculaire R.M. = 38,6, nettement trop faible. La formule C^8H^{12} correspond cependant bien à la combustion :

Analyse. — Subst. 0,3380 ; H^2O , 0,3424 ; CO^2 , 1,0872. Trouvé o/o : H, 11,25 ; C, 87,72. Théorie pour C^8H^{12} : H, 11,11 ; C, 88,88.

Il absorbe six atomes de brome par molécule en donnant un bromure liquide. Il apparaît bien dans celui-ci quelques cristaux, mais ils fondent à 122° et résultent sans doute de la bromuration de l'isomère solide que le carbure cis contient en solution.

Comme le carbure solide, il se résinifie et vraisemblablement de la même façon.



Le rendement relativement à ce composé est minime. La décomposition du dipropénylglycol ne peut en aucune façon être adoptée comme préparation de cette α -dicétone.

Elle représente la partie essentielle de la fraction $E_{10} = 57^{\circ}-60^{\circ}$.

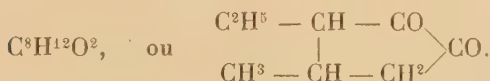
On l'identifie facilement par la couleur jaune verdâtre de sa vapeur et par ses constantes :

$$E_{10} = 57^{\circ}\text{--}58^{\circ}; \quad d_4^{21} = 0,929;$$

$$(\text{Locquin donne : } E_{12} = 59^{\circ}\text{--}60^{\circ}; \quad d_4^0 = 0,934).$$

Agitée avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et du carbonate de sodium en solution aqueuse, elle donne une oxime solide qui, après recristallisation dans le benzène fond à $186^{\circ}\text{--}187^{\circ}$ au bloc Maquenne (c'est le point de fusion indiqué par Locquin).

α -éthyl- β -méthylcyclopentanedione ortho :



La portion $E_{10} = 106^{\circ}\text{--}108^{\circ}$ contient, mêlée d'impuretés, l' α -éthyl- β -méthylcyclopentanedione ortho, en équilibre avec sa forme énolique, car elle colore le chlorure ferrique.

J'ai isolé le diénol de cette α -dicétone en agitant longuement l'ensemble avec un léger excès de potasse en solution aqueuse à 10 o/o. Un premier épuisement à l'éther débarrasse le liquide des produits non salifiés, après acidulation de la liqueur, une nouvelle extraction à l'éther en retire l' α -dicétone qui, après distillation, se présente comme un liquide incolore.

Constantes :

$$E_{10} = 107^{\circ}\text{--}108^{\circ}; \quad d_4^{25} = 1,036; \quad n_D^{25} = 1,5042;$$

$$\text{R. M.} = 40,01; \quad \text{R. M. calculée pour le diénol} = 39,06$$

L'exaltation voisine de 1 justifie la structure érythrénique.

Le liquide, légèrement refroidi, se prend en masse : les cristaux fondent ensuite à 24° .

Analyse. — Subst. 0,3286; H^2O , 0,2578; CO^2 , 0,8192. Trouvé o/o : H, 8,71; C, 67,95. Théorie pour $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^2$: H, 8,57; C, 68,57.

Ce composé a des propriétés tout à fait parallèles à celles de son homologue inférieur isolé dans la décomposition du divinylglycol.

Comme lui, il possède une saveur très sucrée, à arrière goût amer.

Il précipite le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling à l'ébullition, mais pas l'acétate de plomb.

A l'état liquide ou dissous, il présente toutes les caractéristiques d'un équilibre entre les formes cétonique et énolique :



Quant au solide $F = 24^0$, je pense qu'il représente la forme énolique pure.

Les composés suivants dérivent de la forme dicétonique :

1⁰ Le chlorhydrate d'hydroxylamine, en milieu aqueux carbonaté, donne une dioxime solide qui, après des cristallisations successives dans l'eau et l'alcool absolu, subit à 150^0 - 152^0 , au bloc Maquenne, une fusion d'ailleurs accompagnée de décomposition.

2⁰ L'ébullition avec la phénylhydrazine en solution alcoolique conduit à une bisphénylhydrazone; cristallisée à partir de sa solution dans l'alcool éthylique, elle a l'aspect de petites aiguilles jaunes fondant à 132^0 .

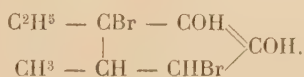
Par contre la forme énolique rend parfaitement compte des propriétés qui suivent :

Le composé colore en violet intense les solutions de chlorure ferrique, il est acide au tournésol.

Bien qu'insoluble dans l'eau il se dissout facilement dans une solution même étendue de potasse et ne peut en être extrait à l'éther qu'après acidulation, propriété que j'ai d'ailleurs utilisé pour le retirer par du mélange initial.

Enfin, il absorbe énergiquement le brome à raison de deux atomes par molécule et conduit à un dibromure stable,

solide qui fond à 142°, après purification par dissolution dans l'alcool méthylique aqueux. Ce bromure doit correspondre au schéma :



Dosage à la chaux. — Bromure 0,2750; ajouté 25 cm³ NO³Ag, titre N/10; 6 cm³ 75, KCNS titre N/10. Brome trouvé 0/0 : 53,10; brome théorique : 53,33.

Ce bromure colore encore en violet intense les solutions de chlorure ferrique. Il est acide au tournesol et même plus acide que la dicétone qui lui a donné naissance. On peut l'utiliser pour neutraliser une solution de potasse en présence de phtaléine, cependant, une légère altération se traduisant par un brunissement du liquide gêne l'opération de titrage.

En faisant bouillir sa solution alcoolique avec de la phénylhydrazine, on obtient bien un précipité, mais c'est du bromhydrate de phénylhydrazine $F = 204^0\text{--}206^0$, le liquide restant s'épaissit en une gomme rouge-brun, d'où je n'ai pu extraire aucun composé défini.

Enfin ce dibromure, chauffé en solution alcoolique, avec de la poudre de zinc, redonne la dicétone initiale ($F = 24^0$, osazone fondant à 132°). Cette propriété contribue à justifier la formule qui lui a été attribuée et, en même temps, le principe de la bromuration de la dicétone α à la façon d'un érythrénique.

α -Cétols.

I. — PROPIOÏNE : $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CHOH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^3$.

Elle a été préparée par la méthode de Bouveault et Locquin ⁽¹⁾ : 46 g. de sodium en fils (soit 2 at. gr.) sont mis en suspension dans 10 fois leur poids d'éther anhydre refroidi

(1) BOUVEAULT, LOCQUIN, *Bull. Soc. Chim.* [3], 35, (1906), p. 631.

à 0°. On ajoute par petites portions 102 g. de propionate d'éthyle (soit 1 mol./g.). On laisse ensuite réchauffer à la température ordinaire et on attend la disparition complète du sodium ; enfin, on jette la bouillie obtenue sur de la glace pilée. La couche étherée, après décantation et séchage sur sulfate de sodium anhydre, est rectifiée. On en extrait ainsi 45 g. de propioïne bouillant à 61-62° sous 13 mm. soit un rendement d'environ 80 o/o.

La décomposition thermique a porté sur 60 g. et a été réalisée par passage de l'acyloïne dans un tube en pyrex chauffé à 320° et garni d'alumine déposée sur pierre ponce.

Le fractionnement du liquide récupéré fournit :

- | | |
|--------------------------------------|---|
| A) 3 g. E ₇₆₀ = 50°-55° | CH ³ — CH ² — CHO |
| B) 20 g. E ₇₆₀ = 90°-100° | mélange d'eau et de dipropionyle |
| 25 g. E ₁₁ = 55°-65° | C ⁶ H ⁵ — CO — CHOH — C ² H ⁵ inaltéré. |

On recueille en outre 200 cm³ de gaz constitués presque uniquement par de l'air entraîné.

Enfin, le tube à catalyse renferme des goudrons abondants et les queues de distillation sont loin d'être négligeables, elles correspondent à des produits de polymérisation de la propioïne.

A) La portion A, agitée avec du chlorhydrate de semi-carbazide et du carbonate de sodium en solution aqueuse, donne un solide blanc, qui, essoré, recristallisé dans le benzène, fond à 156° et ne provoque pas d'abaissement du point de fusion lors du mélange avec une semi-carbazone préparée à partir de la propaldéhyde commerciale ;

B) La fraction B décante ; la couche supérieure, jaune et huileuse représente 12 g. Après séchage, elle distille de 35° à 40° sous 12 mm. Elle donne facilement une osazone qui, purifiée par dissolution dans l'alcool, fond à 160°-161°. Le mélange avec l'osazone du dipropionyle fond de façon nette au même point.

II. — ACÉTOL : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OH}$.

La matière première est la monochloracétone. On en chauffe 125 g. avec 25 g. d'acide acétique cristallisable, 2 g. d'hydride acétique et 115 g. d'acétate de sodium, au réfrigérant à reflux à 140° - 150° pendant une heure ; puis on distille dans un vide moyen ⁽¹⁾. Le liquide recueilli est rectifié, on en retire 85 g. d'acétine :



bouillant à 64° - 65° sous 11 mm. Le rendement de l'acétylation est 55 o/o.

L'acétine est ensuite saponifiée par ébullition avec son demi-volume d'alcool méthylique renfermant 2 o/o d'acide chlorhydrique ⁽²⁾.

On chasse l'acétate de méthyle formé et l'alcool en excès dans un vide de 30 cm. de mercure. Le résidu, étendu d'éther est agité rapidement avec une solution de carbonate de potassium, puis séché et rectifié. On obtient environ 35 g. d'acétol passant à 47° - 49° sous 15 mm.

Le rendement de la saponification est de 65 o/o.

Décomposition sur alumine. — Le tube contenant l'alumine est porté à 325° , on y laisse tomber goutte à goutte 50 g. d'acétol.

Le fractionnement permet de séparer :

A. 1 g. $E_{760} = 25^{\circ}$ - 35° , $\text{CH}^3 - \text{CHO}$,

B. 5 g. $E_{760} = 80^{\circ}$ - 90° , $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO} \text{ CH}^3$ aqueux.

40 g. $E_{11} = 43^{\circ}$ - 45° , $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OH}$ inaltéré.

On recueille en outre, 450 cm^3 de gaz dont les trois quarts environ de gaz carbonique, absorbable par la potasse. Il se fait très peu de goudrons.

⁽¹⁾ KLING, *Ann. Chim. et Phys.*, [8], 5 (1905), p. 480.

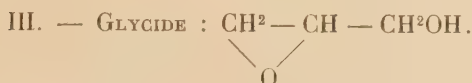
⁽²⁾ HENRY, C. Z. (1907), p. 1314.

A) La fraction A est incolore, elle contient une aldéhyde très volatile, à forte odeur d'acétaldéhyde, et colorant intensément en rouge le réactif de Schiff; la coloration disparaît d'ailleurs par addition d'acide chlorhydrique, ce qui n'a pas lieu avec le méthanal.

B) La fraction B, huile jaune, donne une osazone fondant brute à 240° - 242° (on donne 243° - 244° pour celle du diacétyle). Elle fournit une oxime, qui, recristallisée de sa solution aqueuse fond à 235° et précipite en rouge les sels de nickel, pris en milieu légèrement ammoniacal.

Décomposition sur cuivre. — 50 g. d'acétol ont été traités à 290° , en utilisant le cuivre réduit comme catalyseur. On sépare les mêmes fractions que dans le cas précédent et en quantités sensiblement égales. La seule différence résulte de la constitution de la fraction B. Ici, c'est un mélange de diacétyle et de méthylglyoxal ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CHO}$), celui-ci résultant de la déshydrogénation directe de l'acétol provoquée par le cuivre. Ce mélange est pratiquement inséparable par distillation. J'en ai cependant caractérisé les constituants à l'aide de dérivés cristallisés. Le mélange donne une osazone, fondant brute sur un grand intervalle de température, de 130° à 210° . Après trois cristallisations dans l'alcool on arrive à en extraire une fraction fondant à 235° - 240° (l'osazone du diacétyle doit fondre à 243° - 244° , celle du méthylglyoxal à 148°).

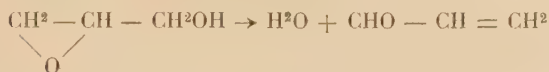
Une autre partie de la fraction B, agitée avec du chlorhydrate d'hydroxylamine et du carbonate de sodium en milieu aqueux, donne une oxime cristallisée. La méthylglyoxime étant très peu soluble dans l'eau froide, plusieurs cristallisations dans ce solvant permettent de l'extraire du mélange et de l'obtenir sensiblement pure, fondant à 153° - 155° (on indique $F = 153^{\circ}$). Elle donne avec les sels de nickel un précipité orange soluble dans un très léger excès d'ammoniaque.



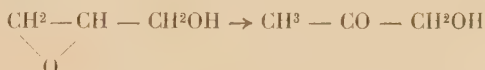
Je l'ai préparé en suivant les indications de Rider et Hill (1). 55 g. de monochlorhydrine de la glycérine ($\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$) dissous dans 350 cm³ d'éther anhydre sont placés dans un ballon maintenu entre 10° et 15°. On y ajoute peu à peu 8 g. de sodium en fils. Il y a dégagement d'hydrogène et précipitation de chlorure de sodium ; l'opération dure approximativement quatre heures. Le sodium disparu, la solution étherée est filtrée et le chlorure lavé sur le filtre avec un peu d'éther qu'on joint à la solution précédente. La distillation fournit le glycide, qui passe à 51° sous 2 mm.

Décomposition sur alumine. — Elle se ramène à deux réactions fondamentales :

1° Une déshydratation avec production d'acroléine :



2° Une isomérisation en acétol :



L'acétol, à son tour, se scinde en acétaldéhyde, diacétyle, CO et CO².

D'autre part, le glycide non décomposé est en présence de vapeur d'eau, à une température de l'ordre de 300°, une partie subit une hydratation, ce qui fait apparaître de la glycérine.

80 g. de glycide, traités sur alumine à 320° ont fourni, outre un peu d'eau :

(1) RIDER et HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930), p. 1521.

- A. 1 g. $E_{760} = 25^{\circ}\text{--}35^{\circ}$, $\text{CH}^3 - \text{CHO}$.
 B. 8 g. $E_{760} = 50^{\circ}\text{--}55^{\circ}$, $\text{CH}^2 = \text{CH} - \text{CHO}$.
 C. 5 g. $E_{760} = 80^{\circ}\text{--}90^{\circ}$, $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$.
 D. 8 g. $E_{12} = 40^{\circ}\text{--}50^{\circ}$, $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^2\text{OH}$.
 E. 25 g. $E_4 = 50^{\circ}\text{--}55^{\circ}$, $\text{CH}^2 - \text{CH} - \text{CH}^2\text{OH}$ inaltéré.



- F. 5 g. $E_4 = 140^{\circ}\text{--}145^{\circ}$, $\text{CH}^2\text{OH} - \text{CHOH} - \text{CH}^2\text{OH}$.

Enfin, il se fait environ 800 cm³ de gaz constitués en majeure partie par du gaz carbonique, mais contenant aussi un peu d'oxyde de carbone.

On retrouve ici les portions A et C provenant de la dissociation de l'acétol, elles sont identiques aux fractions correspondantes déjà étudiées à propos de ce composé et ont été caractérisées de la même façon.

L'acroléine, formant la fraction B s'identifie facilement par son odeur et sa facilité de polymérisation en disacryle.

La fraction D a un point d'ébullition assez éloigné de celui des voisines, aussi a-t-elle pu être obtenue pure après deux distillations. Elle bout alors à 43°-44° sous 11 mm. J'en ai d'ailleurs préparé deux composés cristallisés : la semicarbazone, qui après redissolution dans l'eau fond à 195°-198° en se décomposant, et l'osazone qui, recristallisée de sa solution benzénique, fond à 147°-148° (on donne 148° pour la bisphénylhydrazone du méthylglyoxal).

Enfin la glycérine qui s'extraît des queues de la distillation ($E_4 = 140^{\circ}\text{--}145^{\circ}$) se reconnaît facilement à sa viscosité et sa saveur sucrée. D'autre part, chauffée avec du bisulfate de potassium, elle dégage de l'acroléine, que son odeur suffit à faire reconnaître.

Décomposition sur cuivre. — Elle a porté sur 75 g. de glycide. J'avais utilisé initialement le cuivre sous forme de toile remplissant tout le tube à catalyse. J'ai abandonné ce dispositif, car il se fait en abondance des résines blanchâtres qui bouchent rapidement l'appareil. Je me suis arrêté à la méthode suivante : je calcinais une solution de nitrate de

cuivre avec de la pierre ponce et je remplissais le tube à moitié avec ce mélange, L'oxyde de cuivre était ensuite réduit dans un courant d'hydrogène à 280° - 320° , le catalyseur était donc constitué par du cuivre en poudre déposé sur de la pierre ponce. Il était chauffé vers 280° . Dans ces conditions, la moitié du glycide environ restait bien dans le tube sous forme de résine, d'où je n'ai pu extraire aucun composé défini, mais la durée d'une opération pouvait atteindre cependant 4 à 5 heures avant que le tube ne soit totalement obstrué.

Le liquide recueilli fournissait rigoureusement le même fractionnement que dans le cas de la décomposition sur-alumine.

En particulier, dans la fraction passant à 80° - 90° sous 760 mm., je n'ai décelé que de l'eau et du dipropionyle. D'après ce que j'avais constaté pour l'acétol, je m'attendais à y caractériser en même temps du méthylglyoxal, il n'en a rien été. L'échec de cette tentative pourrait s'expliquer ainsi : l'acétol est déjà un produit d'isomérisation qui se fait à partir du glycide avec un rendement assez faible, sa déshydrogénation est, de plus, minime; le méthylglyoxal n'existerait alors qu'à l'état de traces dans le dipropionyle. Comme d'autre part ses composés cristallisés fondent notablement plus bas que ceux du dipropionyle, ils sont impossibles à séparer d'un mélange où ceux-ci dominent.

IV. — ACIDE PYRUVIQUE : $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO}^2\text{H}$.

Cet acide a été préparé par la méthode de L.-J. Simon ⁽¹⁾. Dans un ballon en pyrex de 5 litres, on introduit un mélange de 600 g. de bisulfate de potassium fondu, anhydre, et de 400 g. d'acide tartrique soigneusement pulvérisé. Le tout est chauffé jusqu'à ramollissement du verre. Le liquide

(1) SIMON, *Ann. Chim. et Phys.* [1], 9 (1896), p. 458.

recueilli, rectifié, fournit 125 g. d'acide pyruvique passant à 62°-64° sous 10 mm. Après deux distillations dans le vide, il est complètement débarrassé des produits pyrogénés qui l'accompagnaient et présente une odeur rappelant celle de l'acide acétique.

On sait depuis longtemps que, par chauffage, l'acide pyruvique perd du gaz carbonique et donne de l'acétaldéhyde. Le stade intermédiaire dans cette coupure est obligatoirement la formation des ions $\text{CH}^3 - \text{CO} -$ et $\text{H} -$; il s'agissait, pour moi, de rechercher s'il ne se fait pas, à côté de l'acétaldéhyde, un peu de diacétyl.

J'ai donc fait passer 80 g. d'acide pyruvique sur de la toile de cuivre réduit, maintenue à 300°. J'ai recueilli environ 9 litres de gaz carbonique ; d'autre part le liquide rectifié a fourni :

6 g. $\text{E}_{760} = 25^0\text{-}35^0$, $\text{CH}^3 - \text{CHO}$.

5 g. $\text{E}_{760} = 80^0\text{-}90^0$, $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}^3$ et $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CHO}$ aqueux.

A ce moment, si on laisse refroidir le ballon à distiller, son contenu se prend en une masse solide, à peine colorée en brun ; c'est de l'acide méthylsuccinique dont l'étude est faite plus loin.

La fraction 80°-90° donne directement une osazone solide ; plusieurs cristallisations dans l'alcool permettent d'en extraire un solide jaune fondant à 243°, c'est l'osazone du diacétyl.

Par contre, elle donne un oxime, qui, même recristallisée, fond très mal et sur un grand intervalle de température, de l'ordre de 130° à 160°. C'est un mélange de mono- et de diméthylglyoxime, que j'ai séparé en suivant les indications de Johlin (1).

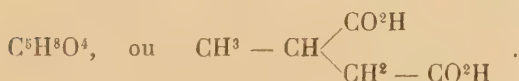
Le sel de nickel obtenu à partir de ce mélange, est agité

(1) JOHLIN, *J. Am. Chem. Soc.*, **37** (1915), p. 893.

pendant longtemps avec une solution ammoniacale étendue qui laisse un résidu rouge. Celui-ci, essoré, est dissous dans l'acide sulfurique à 5 o/o puis la solution extraite à l'éther ; l'évaporation de l'éther laisse un solide blanc, qui, recristallisé dans l'eau, fond à 235° ; c'est l'oxime du diacétyl. La solution ammoniacale est ensuite évaporée jusqu'à faible volume puis acidulée à l'acide sulfurique très étendu. Par extraction à l'éther, puis évaporation de ce solvant, on obtient l'oxime du méthylglyoxal, fondant à 153°.

Le méthylglyoxal résulte de la réduction de l'acide pyruvique favorisée par la présence du cuivre.

Acide méthylsuccinique ou pyrotartrique :



Le passage de l'acide pyruvique à l'acide pyrotartrique a déjà été réalisé par De Jong par ébullition prolongée avec l'acide chlorhydrique (1).

Par catalyse sur cuivre, 80 g. d'acide pyruvique permettent de préparer 42 g. d'acide méthylsuccinique, soit un rendement de 70 o/o. C'est un solide, pour lequel il est difficile de trouver un bon solvant. En utilisant un mélange éther-benzène on l'obtient sous forme d'une poudre blanche fondant à 112°5.

Il est très acide au tournesol.

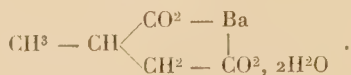
Titrage alcalimétrique. — Acide : 1 g. 8755 ; NaOH, titre N : 28 cm³ 4. Poids moléculaire M trouvé 132,0 : poids moléculaire théorique : 132.

(1) DE JONG, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 20 (1901), p. 90.

Sel de baryum. — Un dosage d'acidité à la baryte donne :

Acide : 1 g. 0538 ; 44 cm³ 6 Ba(OH)², titre 0,353 N, M correspondant : 134,3,

La liqueur résultant du titrage précédent est évaporée presque à sec, puis additionnée d'un excès d'alcool absolu ce qui précipite le sel :



Ce sel est hygroscopique, très soluble dans l'eau, beaucoup moins dans l'alcool absolu.

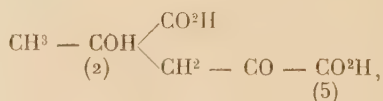
Dosage de l'eau. — Sel : 1 g. 7400, maintenu à l'étuve à 110°-120° jusqu'à constance de poids ; perte : 0 g. 2120 ; H²O trouvé : 12,18 o/o ; H²O théorique : 11,88 o/o.

L'excès d'eau trouvé s'explique par l'hygroscopicité du sel.

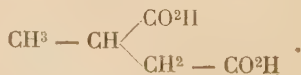
Dosage de baryum. — Subst. 0 g. 7245 de sel sec ; SO⁴Ba : 0 g. 6275 ; Ba o/o trouvé : 50,93 ; théorie pour le sel sec : 51,31 o/o.

La formation de l'acide pyrotartrique peut s'interpréter ainsi :

Une aldolisation entre deux molécules d'acide pyruvique donne le diacide



qui perd une molécule de gaz carbonique (5), et subit une oxydo-réduction par échange de l'oxhydrile (2) avec l'atome d'hydrogène (5), ce qui conduit à l'acide



CONCLUSION

Au cours de ces recherches, je me suis efforcé d'isoler les produits de décomposition catalytique d'une classe de polyols : les α -glycols α -diéthyléniques.

J'ai obtenu en général des mélanges liquides très complexes assez pénibles à fractionner. J'ai cependant extrait :

1° Des α -dicétones linéaires ;

2° Des composés isocycliques en C⁵, qui se rattachent eux-mêmes à deux catégories : aldéhydes éthyléniques résultant d'une déshydratation et α dicétones, produits de déshydrogénation ; celles-ci ont été étudiées sous leur double aspect de composés cétoniques et énoïques. L'obtention dans ces conditions de composés isocycliques, constitue, à ma connaissance, un fait nouveau ;

3° Des carbures non saturés du type érythrénique ;

4° Des aldéhydes résultant de ruptures de molécules.

Pour de nombreux composés, de nature aldéhydique ou cétonique, j'ai dû me contenter de les caractériser par leurs dérivés cristallisés : oxime, phénylhydrazone, semicarbazone, sans pouvoir les extraire eux-mêmes des mélanges qui les contiennent.

Le cas de divinylglycol a retenu toute mon attention et constitue l'axe même de mon travail.

Ses différents modes de décomposition constituent de véritables préparations du dipropionyle et de l'aldéhyde cyclopenténylformique ; les rendements relativement à ces composés sont en effet nettement supérieurs à ceux obtenus jusqu'ici avec d'autres méthodes.

J'ai d'ailleurs utilisé cette aldéhyde cyclique pour la syn-

thèse de quelques composés cyclopenténiques : alcools et carbures, et ainsi enrichi de quelques termes, cette série assez incomplète, précisément à cause de la rareté des matières premières.

J'ai également soumis cette aldéhyde à l'hydrogénation et passé ainsi à l'aldéhyde cyclopentylformique, qui pourrait, elle aussi, servir de matière première dans l'édification de la série cyclopentanique.

Enfin, la déshydrogénation du divinylglycol sur cuivre m'a permis de réaliser, pour la première fois, la synthèse de l' α -méthyl-cyclopentanedione ortho, que j'ai ensuite longuement étudiée.

L'étude du dipropénylglycol a fourni des résultats tout à fait parallèles. Elle s'est cependant révélée beaucoup plus délicate du fait de la coexistence d'isomères cis-trans pour plusieurs des produits de la décomposition. Dans la plupart des cas j'ai tout de même réussi approximativement à séparer ces isomères.

Les coupures de molécules observées ont été mises au compte des cétoles- α , produits d'isomérisation des glycols éthyléniques. Cette isomérisation a été établie dans l'étude de l'érythrol. Quant à la coupure même des α -cétoles, elle a été étudiée sur la propioïne, l'acétol, le glycide, et le mécanisme proposé a été vérifié dans le cas de l'acide pyruvique.

Dans l'étude qui précède, j'ai dû fréquemment analyser des mélanges complexes et identifier les nombreux constituants de ces mélanges. J'ai été constamment guidé par une théorie ionique simple, celle que Prévost et Kirrmann ont développé dans de récentes publications. Elle m'a rendu de très grands services, me permettant quelquefois de prévoir et toujours de justifier facilement les isomérisations et transformations les plus compliquées. Inversement mon travail vient apporter une nouvelle série de vérifications à cette théorie.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
Introduction	1
Historique	4

PARTIE THÉORIQUE

La transposition $\alpha\gamma$ et la théorie électronique de la valence	10
Décomposition de l'érythrol.	16
Décomposition du divinylglycol	17
Décomposition du dipropénylglycol	20
Coupure des α -cétols	25

PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'appareil et les catalyseurs.	28
--	----

Erythrol.

Préparation.	30
Décomposition thermique	31
Décomposition sur alumine.	31
Décomposition sur cuivre	33
L'éthylcétol	34

Divinylglycol.

Préparation.	35
Décomposition thermique (Isomérisation en aldéhyde adipique).	36
Décomposition sur alumine.	37
Cyclopenténylformaldéhyde	38
Hydrogénation et passage à la cyclopentylformaldéhyde	39

	Pages
Acide cyclopenténylcarboxylique et dibromure qui en dérive	41
Synthèse de quelques alcools et carbures cyclopenténiques	43
Cyclopentényl 1-alcoylcarbinols.	45
Cyclopentényl 1-alcoyléthylènes.	46
Décomposition sur cuivre	49
Propioïne	50
Dipropionyle	50
α -Méthylcyclopentanedione ortho	52

Dipropénylglycol.

Préparation.	63
Décomposition sur alumine.	64
Diméthyl 2.3.cyclopentényl-1.formaldéhydes . . .	65
Acide diméthylcyclopenténylcarboxylique trans . .	66
Décomposition sur cuivre	67
Diméthyl 1.6.hexatriènes 1.3.5 (carbure solide et carbure liquide)	68
Dibutyryle.	70
α -éthyl- β -méthylcyclopentanedione ortho	71

Cétols- α

Propioïne	73
Acétol	75
Glycide	77
Acide pyruvique	79
Acide pyrotartrique.	81

CONCLUSION

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Effet Raman en chimie organique.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 5 juillet 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

